АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ
XXVII

9
ВЫПУСК

СЕНТЯБРЬ
1953

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, 19, Волхонка, 14

НИКОЛАЙ ДМИТРИЕВИЧ ЗЕЛИНСКИЙ

31 июля 1953 г. скончался на 93-м году жизни академик Николай Дмитриевич Зелинский — старейший профессор Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, Герой Социалистического труда, трижды лауреат Сталинской премии.

В лице Н. Д. Зелинского советская наука потеряла выдающегося химика-органика, одного из основоположников учения о химии нефти, крупного деятеля науки о гетерогенном катализе, разностороннего ученого, воспитателя и учителя нескольких поколений химиков, создателя первого в мире универсального угольного противогаза.

На протяжении 70 лет Николай Дмитриевич отдавал свои силы и знания творческому развитию химической науки, почетному делу подготовки высококвалифицированных кадров, разрешению актуальных задач народного хозяйства и укреплению оборонной мощи нашей великой Родины.

Автор около 600 оригинальных научных трудов и изобретений в области органической, биологической, физической и неорганической химии, а также химии нефти и искусственного жидкого топлива, Н. Д. Зелинский всей своей многогранной научно-исследовательской, педагогической и общественной деятельностью показал, как можно гармонично сочетать развитие науки с удовлетворением запросов практики и культуры своего великого народа.

Работы Николая Дмитриевича и созданной им крупнейшей в СССР школы химиков по синтезу углеводородов, органическому катализу, химии нефти и химии белковых тел занимали и продолжают занимать ведущее положение в мировой науке.

Н. Д. Зелинский родился 6 февраля (нов. стиля) 1861 г. в Тирасполе б. Херсонской губернии (ныне Молдавская АССР).

Очень рано лишившись родителей, погибших от туберкулеза, Николай Дмитриевич остался на воспитании своей бабушки М. П. Васильевой — женщины культурной и по тому времени прогрессивной, нежную память о которой он сохранил до последних дней своей жизни. Под ее руководством он получил в деревне свое первоначальное образование и на ее средства учился затем в Одесской гимназии, которую окончил в 1880 г.

Еще будучи гимназистом, он живо интересовался естествознанием и с увлечением слушал публичные лекции знаменитого физиолога И. М. Сеченова. По окончании гимназии Николай Дмитриевич поступил на естественно-историческое отделение физико-математического факультета Новороссийского (Одесского) университета, который окончил в 1884 г.

Первыми учителями Николая Дмитриевича по химии в университете были Е. Ф. Клименко, В. М. Петриев, А. А. Вериго и П. Г. Меликов (Меликишвили), под руководством которого студент Н. Д. Зелинский выполнил и опубликовал в ЖРХО (1884 г.) свою первую научную работу «О продукте присоединения метиламина к β-метилглицидной кислоте». Живой и непосредственный интерес к аминокислотам и химии белка Николай Дмитриевич сохранил до конца своей замечательной жизни.

В области биологии учителями Н. Д. Зелинского были крупнейшие русские ученые А. О. Ковалевский (зоология), И. И. Мечников (эмбрио-

логия и эволюционное учение) и Л. С. Ценковский (ботаника). Личное общение и дружба со своими выдающимися учителями, а позднее и с корифеями русского прогрессивного естествознания — И. М. Сеченовым, К. А. Тимирязевым, Н. А. Умовым, П. Н. Лебедевым, А. Г. Столетовым оказали решающее влияние на формирование материалистического мировоззрения Н. Д. Зелинского — естествоиспытателя с широким диапазоном научных интересов, яркого представителя талантливого русского народа, вошедшего в число создателей мировой химической науки.

В своих воспоминаниях о Н. Д. Зелинском академик В. М. Родионов пишет: «Он всегда был оригинален в своих выступлениях, чутко прислушивался к чужим мнениям, любил споры и сердился, вернее, огорчался только тогда, когда его противник позволял себе грубые выпады. Сам он был очень корректен, что никогда, однако, не мешало ему стойко защищать свое мнение». (Сообщ. о научн. работах членов ВХО им. Менделеева, вып. 2 за 1951 г., стр. 13.)

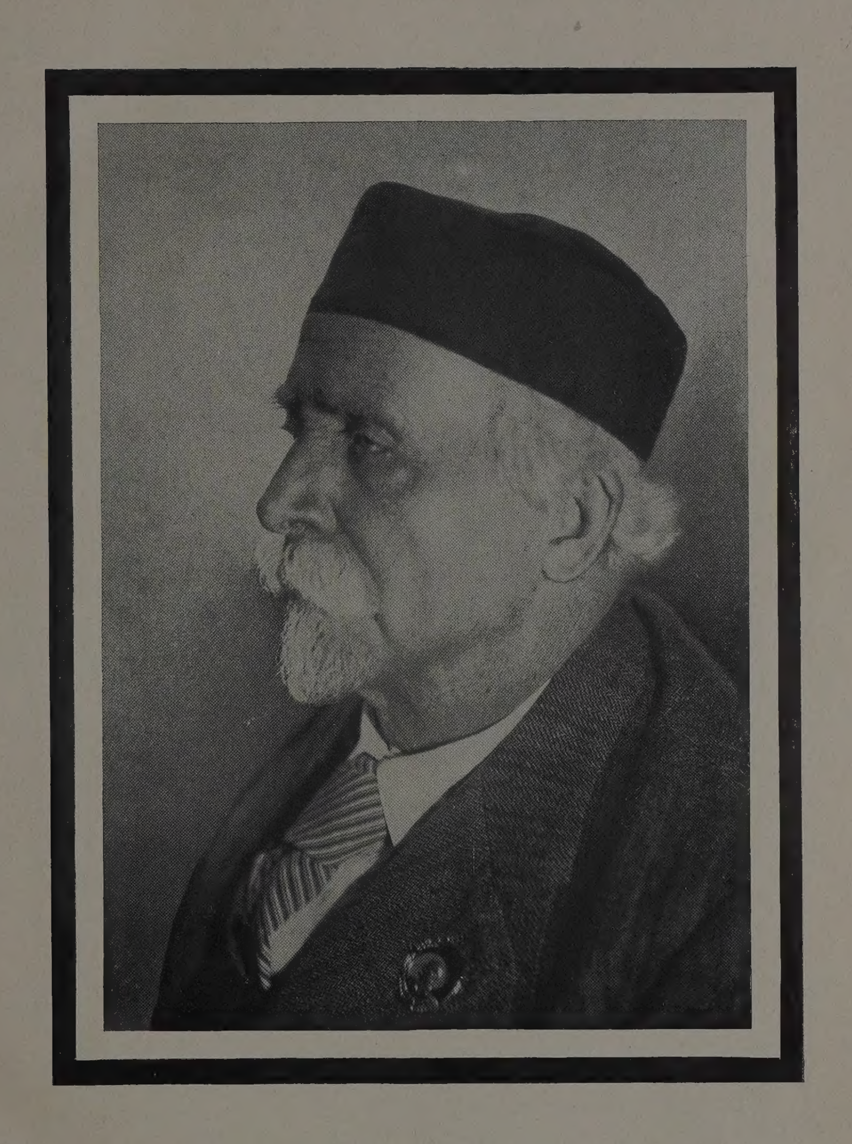
Вскоре после успешного окончания университета Николай Дмитриевич был оставлен для подготовки к профессорскому званию и в качестве факультетского стипендиата был командирован в Германию, где работал у блестящих химиков-органиков того времени — И. Вислиценуса (Лейпциг) и проф. Виктора Майера (Геттинген), а затем, несколько позже (1890 г.), во время второй заграничной поездки, у Вильгельма Оствальда (Лейпциг).

Заслуживает быть отмеченным, что во время пребывания в Геттингенской лаборатории Виктора Майера Н. Д. Зелинский, выполняя синтез неизвестного в то время тиофана (тетрагидротиофена), впервые получил в качестве промежуточного продукта иприт (β,β-дихлордиэтилсульфид); Николай Дмитриевич, не подозревавший токсичности этого коварного вещества, оказался его первой жертвой и был вынужден провести длительное время в госпитальных условиях для лечения последствий тяжелого ожога рук.

По возвращении из-за границы Н. Д. Зелинский в 1888 г. выдержал магистерский экзамен и был зачислен приват-доцентом Новороссийского университета. В 1889 г. он успешно защитил магистерскую диссертацию на тему «К вопросу об изомерии в тиофеновом ряду», после чего сосредоточил свое внимание на синтезе и стереохимическом исследовании двухосновных карбоновых кислот. В 1891 г. Николай Дмитриевич блестяще защитил докторскую диссертацию «Исследование явлений стереоизомерии в рядах предельных углеродистых соединений». Стереохимия была в то время совершенно новым разделом органической химии, поэтому Н. Д. Зелинский после А. М. Бутлерова явился у нас в России одним из пионеров этой важной научной дисциплины. Работы по изомерии в тиофеновом ряду и стереоизомерии двухосновных алифатических кислот внесли существенный вклад в развитие теории химического строения А. М. Бутлерова — этой незыблемой материалистической основы органической химии.

В этот одесский период своей научно-педагогической деятельности вовлечением в круг научных исследований своих первых учеников и сотрудников Н. Д. Зелинский положил начало созданию своей научной школы. Среди первых его учеников следует отметить А. А. Бычихина (позднее профессор Новороссийского университета), А. М. Безредку (впоследствии вице-директор Института Пастера в Париже), С. Г. Крапивина (позднее профессор 2 МГУ) и А. Г. Дорошевского (впоследствии приват-доцент 1 МГУ).

Летом 1893 г., при содействии Д. И. Менделеева, Николай Дмитриевич был приглашен на должность экстраординарного профессора Московского университета по кафедре аналитической и органической химии и с этого времени на протяжении почти шестидесяти лет, до конца своих дней он проводил здесь свою исключительно плодотворную научно-педа-



НИКОЛАЙ ДМИТРИЕВИЧ ЗЕЛИНСКИЙ

(1861 — 1953)

гогическую и общественную работу, наряду с очень большой творческой деятельностью в Академии наук СССР, действительным членом которой он был избран в 1929 г.

Институту органической химии АН СССР, который был организован при непосредственном участии Николая Дмитриевича и в котором по его инициативе созданы четыре крупных лаборатории, руководимые ныне его учениками, Правительство СССР присвоило имя академика Н. Д. Зелинского. Вплоть до своей кончины Николай Дмитриевич был руководителем самого крупного отдела института — отдела органического катализа.

В Московском университете Николай Дмитриевич постепенно переключил свое внимание на новую обширную и чрезвычайно важную область химии углеводородов алициклического ряда, или химии нафтенов. За период с 1894 по 1911 г. им, совместно с учениками и сотрудниками, было впервые синтезировано и тщательно охарактеризовано более 40 углеводородов пента- и гексаметиленового рядов, которые при последующих детальных исследованиях химической природы советских нефтей послужили ценными эталонами для установления состава узких фракций бензинов.

К этому же первому периоду деятельности Н. Д. Зелинского в Московском университете относятся его замечательные работы по пирогенетическому разложению нефти, начало классических исследований в области открытого им дегидрогенизационного катализа, разработка простого метода получения α-аминокислот и их эфиров, начало обширных исследований по каталитическому гидролизу белковых веществ и серия оригинальных работ в области физической химии.

Еще в 1901 г. Николай Дмитриевич совместно с инж. А. Н. Никифоровым разработал первый вариант современного термического крекинга нефтепродуктов.

В 1905 г., совместно со студентом И. Паппе, Николай Дмитриевич впервые осуществил реакцию контактно-каталитического расширения пентаметиленового цикла в шестичленный на примере превращения этилциклопентана в метилциклогексан и толуол под влиянием бромистого алюминия и брома.

В 1911 г. Н. Д. Зелинский открыл ныне широко известную реакцию избирательного каталитического дегидрирования шестичленных цикланов и их функциональных производных под влиянием палладиевой и платиновой черни при 300°. К тому же 1911 г. относится открытие Николаем Дмитриевичем, совместно с Н. Л. Глинкой, явления так называемого необратимого катализа — количественного перераспределения водорода в шестичленных цикленах и циклодиенах под каталитическим воздействием мелкодисперсных палладия и платины с образованием соответствующих цикланов и ароматических углеводородов.

В этот период наблюдается и дальнейший рост школы Н. Д. Зелинского, всегда проявлявшего исключительную заботу о подготовке и воспитании научных кадров. Многие из его талантливых учеников, которых он привлекал своей исключительной эрудицией, личным обаянием и отзывчивостью на новые научные открытия и общественные явления, показали себя впоследствии крупными исследователями и руководящими деятелями высшей школы. К числу таковых принадлежали: А. Н. Реформатский, В. В. Рудевич, Н. А. Шилов, Л. А. Чугаев, А. Г. Генерозов, С. Н. Наумов, Н. А. Розанов, И. А. Целиков, Д. К. Александров, И. Ф. Гутт, С. С. Наметкин, А. Е. Мозер, П. П. Лебедев, А. Н. Лебедев, В. В. Челинцев, Е. С. Пржевальский, А. В. Раковский, Г. Л. Стадников, Н. А. Изгарышев, Н. А. Шлезингер, А. Горский, И. В. Куликов, А. И. Анненков, А. Е. Успенский, В. П. Кравец, Б. М. Беркенгейм, В. В. Лонгинов, Н. Л. Глинка, Н. И. Червяков.

Многие из них создали свои оригинальные направления в науке и целые школы видных учеников.

Л. А. Чугаев и Н. А. Шилов на протяжении ряда лет талантливо выполняли обязанности лекционных ассистентов своего выдающегося учителя.

В 1911 г., в связи с усилением реакции и репрессиями министра просвещения Л. А. Кассо против прогрессивного руководства Московского университета и передового студенчества, Николай Дмитриевич, вместе с большой группой профессоров и преподавателей, в знак протеста покинул университет и переселился в Петербург, где занял место директора Центральной лаборатории Министерства финансов и возглавил кафедру товароведения на Экономическом факультете Политехнического института.

В Петербурге Н. Д. Зелинский с прежней энергией и настойчивостью возобновил научные исследования. К этому времени относятся его оригинальные исследования совместно с В. С. Садиковым по автоклавному гидролизу белковых тел, начало работ по конденсации ацетилена в бензол и его гомологи на активном угле и, в особенности, его незабываемые работы по изучению поглотительной способности активированных углей и применению наиболее активных из них в качестве универсального средства в борьбе против отравляющих веществ.

Здесь же необходимо отметить замечательные работы Николая Дмитриевича по крекингу нефтяных углеводородов на естественных алюмосиликатных и синтетических окисных катализаторах, опередившие изобретение Е. Гудри более чем на 20 лет.

В годы первой мировой войны Николай Дмитриевич расширил свои работы в области пиролиза и каталитического крекинга нефтяных погонов и этим значительно содействовал созданию отечественной толуоловой промышленности.

В разгар первой мировой войны, в 1915 г., Н. Д. Зелинский, движимый чувствами глубокого патриотизма и любви к своей Родине, на основе своих теоретических представлений и настойчивых экспериментальных исследований, создал первый в мире универсальный угольный противогаз, сохранивший жизнь на фронте очень многим доблестным защитникам нашего отечества, целым соединениям русской армии. Работы Николая Дмитриевича по созданию противогаза внесли ценнейший вклад в учение об адсорбции и химическую технологию активных углей.

В 1917 г., вскоре после свержения самодержавия, Николай Дмитриевич получил возможность возвратиться на свою кафедру в Московский университет.

Второй московский период творческой деятельности Н. Д. Зелинского, начавшийся после победы Великой Октябрьской социалистической революции и охватывающий более трети века, оказался наиболее насыщенным яркими работами крупного теоретического и прикладного значения. Своим глубоким проникновенным умом он понял созидательную силу идей пролетарской революции и вскоре же воочию убедился, что Коммунистическая партия и Советское правительство создали все необходимые условия для развития подлинной науки. В этих благоприятных условиях творческие дарования Николая Дмитриевича проявились с исключительной силой. Он сразу же возобновил свои многолетние исследования в области контактно-каталитических превращений углеводородов и по химии нефти, развивая их в тесном взаимодействии с работами по синтезу более сложных алициклических систем, в частности спироцикланов и углеводородов с мостиком внутри цикла.

С исключительной энергией и настойчивостью, при участии многих учеников, Николай Дмитриевич детально исследовал химическую природу и состав нефтяных погонов почти всех важнейших месторождений нефти СССР. Весьма тщательно он изучил механизм разнообразных контактно-каталитических превращений многих циклических углеводородов, проложив новые пути наиболее эффективной переработки нефти, и полу-

чил оригинальный дополнительный материал для подтверждения теории органического происхождения нефти.

Детально развивая предложенный им метод избирательного дегидрогенизационного катализа, Н. Д. Зелинский, с учениками, создал научные основы подбора активных металлических катализаторов дегидрогенизации и методов их приготовления. Эти коренные исследования позволили ему совместно с Н. И. Шуйкиным, при участии С. С. Новикова и Х. М. Миначева, разработать промышленный метод получения из нефти индивидуальных ароматических углеводородов — простейших гомологов бензола, а также метод получения высококачественных авиабензинов. В этой области исследований работы Н. Д. Зелинского и его школы занимают ведущее положение в мировой науке и ее приложениях в технике нефтепереработки.

В ряду многочисленных исследований Николая Дмитриевича по химии углеводородов следует особо отметить открытую им, совместно с Б. А. Казанским и А. Ф. Платэ, реакцию размыкания пятичленных алициклических систем на платине в присутствии водорода с образованием алканов; замечательные работы, совместно с Г. С. Павловым и А. А. Баландиным, по кинетике каталитической дегидрогенизации шестичленных цикланов; осуществление, совместно с Ю. А. Арбузовым, реакции сжатия шестичленного цикла в замещенный пятичленный на окисных катализаторах при 450°; разработку, совместно с Я. Т. Эйдусом, новых путей и катализаторов синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода; превосходные работы в области гидрогенизационного катализа. Выдающийся принципиальный интерес представляют многолетние работы Н. Д. Зелинского по синтезу аминокислот и изучению строения белковых молекул, выполненные им, совместно с В. С. Садиковым, Н. И. Гавриловым, М. М. Ботвинник, А. Б. Силаевым, М. А. Прокофьевым и рядом других учеников и сотрудников.

Только один перечень замечательных новаторских работ Николая Дмитриевича занял бы слишком много места. Сделать это в кратком некрологе не представляется возможным. Весь свой научный подвиг он совершил, движимый патриотическим долгом перед своим великим Отечеством в тесном общении и творческом содружестве со своими многочисленными учениками, которых он заботливо воспитывал в духе лучших традиций передовой советской науки и которых любил отеческой любовью.

В этот советский период школа Н. Д. Зелинского выдвинула новый большой отряд ученых, зарекомендовавших себя крупными исследованиями. Эту группу учеников Николая Дмитриевича ныне возглавляют академики А. Н. Несмеянов, А. А. Баландин, Б. А. Казанский и член-корр. АН СССР К. А. Кочешков. В нее входят доктора химических наук Ю. А. Арбузов, Б. М. Беркенгейм, П. П. Борисов, Г. Д. Гальперн, Н. И. Гаврилов, Я. И. Денисенко, Е. Д. Каверзнева, К. П. Лавровский, Р. Я. Левина, Ю. Г. Мамедалиев, С. С. Новиков, Г. С. Павлов, А. Ф. Платэ, А. М. Рубинштейн, С. Р. Сергиенко, М. Б. Турова, Н. И. Шуйкин, Я. Т. Эйдус, Ю. К. Юрьев, доктор физико-математических наук Л. Ф. Верещагин и кандидаты химических наук Л. С. Бондарь, М. М. Ботвинник, Г. Р. Гасан-Задэ, Н. В. Елагина, П. Г. Иванов, Е. И. Марголис, Г. М. Марукян, Д. А. Морозова, И. А. Мусаев, П. А. Поддубная, М. А. Прокофьев, С. Е. Раик, А. Б. Силаев, Е. М. Тарасова, А. Н. Титова, И. Н. Тиц-Скворцова, С. И. Хромов, Е. П. Цинцевич, Е. М. Шахназарова, М. С. Эвентова, М. В. Юшкевич, М. В. Гавердовская и многие другие.

Перечень учеников и сотрудников Николая Дмитриевича, с которыми он опубликовал научные работы, насчитывает свыше 150 человек.

Напряженная научно-педагогическая работа не мешала Н. Д. Зелинскому быть крупным общественным деятелем. Начиная с 90-х годов прошлого столетия — он поборник высшего женского образования, затем активный участник организации Народного университета имени Ша-

нявского в Москве; руководящий деятель старейшего в стране Московского общества испытателей природы, в котором с 1935 г. и до конца своих дней занимал пост президента; активный деятель Общества содействия успехам опытных наук и их практических применений им. Х. С. Леденцова, Общества любителей естествознания, антропологии и этнографии и, особенно, Русского физико-химического общества, на заседаниях которого он сделал более 150 сообщений о своих работах. С 1934 г. до своей кончины он вел руководящую работу во Всесоюзном химическом обществе имени Д. И. Менделеева, являющемся преемником Русского физико-химического общества.

Горячий патриот своей могущественной Родины, Николай Дмитриевич живо и непосредственно откликался на все общественно-политические события нашего времени, активно участвуя в борьбе прогрессивного человечества за мир.

В своей идейно-воспитательной работе Н. Д. Зелинский всегда проводил одну фундаментальную мысль: «Подлинным ученым может быть тот, у кого есть увлечение и страсть к науке и ее приложениям. Ученый должен посвятить свою достойную подражания жизнь беззаветному служению народу. Верность науке и преданность социалистической Родине — вот что должно быть девизом ученого, если он искренне хочет возвысить славу русской научной мысли».

Советское правительство достойно оценило заслуги Н. Д. Зелинского, присвоив ему высокое звание Героя Социалистического труда и наградив его четырьмя орденами Ленина и двумя орденами Трудового Красного Знамени.

Новатор, неустанный труженик науки, Н. Д. Зелинский являлся ярким примером передового деятеля науки, которому следовали и всегда будут следовать его ученики. Вместе с широкой научной общественностью нашей прекрасной Родины они навсегда сохранят светлую память о своем незабвенном, горячо любимом учителе.

Н. И. Шуйкин

ИЗМЕНЕНИЕ СТЕПЕНИ КОНВЕРСИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ ПО ДЛИНЕ КОНТАКТНОГО СЛОЯ

II. НЕОБРАТИМЫЕ И ОБРАТИМЫЕ БИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ РЕАКЦИИ

В. Б. Фальковский

Теплообмен с внешней средой, подводящей или отводящей тепло реакции, значительно искажает известный изотермический ход процесса, создавая вдоль контактного слоя перепад температуры, на величину которого оказывают влияние кинетические, термодинамические, гидравлические и другие факторы.

В предыдущей работе [1] было показано, что кинетика мономолекулярных необратимых каталитических реакций в случае различных типов теплообмена может быть достаточно удовлетворительно описана аналитическими уравнениями. Представляет интерес рассмотреть влияние теплообмена с внешней средой на кинетику бимолекулярных и других реакций.

В случае слабой адсорбции реагентов и продуктов реакции и сравнительно малого изменения объема при реакции, скорость бимолекулярной необратимой реакции характеризуется кинетическим уравнением [2,3]:

$$\frac{n_1\, d\alpha}{\sigma\, dl} = k\frac{(1-\alpha)(f-\alpha)\,P^2}{(1+f)^2}, \tag{1}$$

где n_1 — исходное число молей одного из веществ (первого компонента), поступающего в единицу времени в начало реакционной зоны, кгмоль/час, α — степень конверсии, σ — сечение контактного слоя, м², l — длина контактного слоя, метры, P — общее давление, атмосферы, f — относительное количество молей второго компонента по отношению к первому, принятому за единицу, $\left[\frac{(1-\alpha)P}{(1+f)}\right]$ и $\left]\frac{(f-\alpha)P}{(1+f)}\right]$ — парциальные давления компонентов, k — константа скорости реакции, кгмоль/м³·час·атм². Константа скорости реакции учитывает адсорбционные коэффициенты и удельную поверхность катализатора γ, м²/м³, так как в выражении скорости реакции в виде $\frac{n_1\, d\alpha}{s_0\, dl}$ [2] величина s_0 — поверхность катализатора на единицу длины слоя — заменена эквивалентной величиной $s_0 = \sigma\gamma$.

Кинетическому уравнению (1) подчиняется каталитический распад окиси мезитила в присутствии водяного пара на алюмосиликатах [3] и др. Применение многократного избытка второго компонента, позволяющее достичь наиболее полной конверсии первого компонента, составляет интересную особенность бимолекулярных реакций.

В условиях изотермического режима при постоянном давлении зависимость степени конверсии от длины контактного слоя легко находится интегрированием уравнения (1), которое дает:

$$\frac{k\sigma l P^2}{n_1(1+f)^2} = \frac{1}{(f-1)}\ln\frac{(f-\alpha)}{f(1-\alpha)}. \tag{2}$$

При адиабатическом процессе наблюдается прямая зависимость изменения температуры реакционной газовой смеси от степени конверсии. Если константу скорости в интервале нескольких десятков градусов выразить

приближенно с точностью 5—10% линейным уравнением: $k = a + bT$, то, как было показано ранее [1], зависимость константы скорости от степени конверсии в адиабатических условиях выражается простым уравнением:

$$k = N + M\alpha, \tag{3}$$

где

$$N = a + bT_0; \quad M = \frac{bn_1q}{GC_p},$$

здесь a, b — константы, T_0 и T — температуры реакционной смеси на входе и выходе из слоя, °C, q — средний тепловой эффект реакции, ккал/кгмоль, со знаком минус при эндотермической реакции, G — весовая скорость газовой смеси, кг/час, C_p — средняя теплоемкость реакционной смеси при постоянном давлении, ккал/кг °C; N и M — имеют размерность константы скорости реакции. Если в исходной газовой смеси имеются продукты реакции в количестве, соответствующем степени конверсии α_1, то в уравнении (3) вместо N становится значение

$$N^* = a + bT_0 - M\alpha_1.$$

Вставляя в основное кинетическое уравнение бимолекулярной реакции (1) значение константы скорости (3) и интегрируя его, получаем зависимость степени конверсии от длины контактного слоя в адиабатических условиях:

$$\frac{lP^2\sigma}{n_1(1+f)^2} = \frac{M}{(M+N)(N+Mf)} \ln\left(\frac{N+M\alpha}{N}\right) + \frac{1}{(M+N)(f-1)} \ln\frac{1}{1-\alpha} - \frac{1}{(N+Mf)(f-1)} \ln\frac{f}{(f-\alpha)}. \tag{4}$$

Если начальное значение степени конверсии отлично от нуля и составляет α_1, то уравнение (4) принимает вид:

$$\frac{(l_2-l_1)P^2\sigma}{n_1(1+f)^2} = \frac{M}{(M+N^*)(N^*+Mf)} \ln\left(\frac{N^*+M\alpha_2}{N^*+M\alpha_1}\right) + \frac{1}{(M+N^*)(f-1)} \ln\frac{(1-\alpha_1)}{(1-\alpha_2)} - \frac{1}{(N^*+Mf)(f-1)} \ln\frac{f-\alpha_1}{f-\alpha_2}. \tag{5}$$

В случае теплообмена реакционной смеси с внешней средой, имеющей постоянную температуру (например, кипящая жидкость или конденсирующийся пар), скорость реакции в известных условиях лимитируется скоростью теплопередачи и, как было показано ранее [1], определяется уравнением:

$$\frac{d\alpha}{dl} = \frac{K_0s}{n_1q}(T - T_{ст}), \tag{6}$$

где K_0 — коэффициент теплоотдачи от реагирующей газовой смеси к стенке, ккал/м^{2}час°C, s — удельная теплообменная поверхность на единицу длины слоя, м^2/м, $T_{ст}$ — температура стенки, °C.

Комбинирование уравнений (1) и (6) с подстановкой линейного уравнения константы скорости позволяет определить зависимость температуры реакционного газа от степени конверсии для случая многократного избытка второго компонента, когда членом с α^2 можно пренебречь:

$$T = \frac{(cT_{ст} + af) - a(1+f)\alpha}{(c-bf) + b(1+f)\alpha}, \tag{7}$$

где

$$c = \frac{K_0 S (1+f)^2}{P^2 \sigma q}.$$

После подстановки полученного значения для температуры (7) в уравнении константы скорости, а последней — в дифференциальное кинетическое уравнение реакции (1), можно последующим интегрированием его найти зависимость степени конверсии от длины контактного слоя для данного случая теплообмена:

$$\frac{\sigma l P^2 A}{n_1 (1+f)^2} = \frac{(N+Mf)}{(f-1)} \ln \frac{f-\alpha}{f} + \frac{(N+M)}{(f-1)} \ln \frac{1}{1-\alpha}, \qquad (8)$$

где

$$A = c(a + bT_{ст}); \quad N = c - bf; \quad M = b(1+f).$$

Рассмотрим случай теплообмена реагирующей газовой смеси с внешним теплоагентом, движущимся вдоль теплообменной поверхности по прямотоку с реакционной смесью и изменяющим свою температуру за счет тепла реакции.

Ранее было показано [1], что в этом случае при известных условиях скорость реакции лимитируется скоростью теплопередачи и определяется уравнением:

$$\frac{d\alpha}{dl} = \frac{K_1 S}{n_1 q} (T - t_0 - A\alpha), \qquad (9)$$

где K_0 — общий коэффициент теплопередачи, ккал/м^2·час·°С, S — удельная поверхность теплообмена, м^2/м, t_0 — начальная температура внешнего теплоагента, °С:

$$A = \frac{n_0 q}{G_1 C_1},$$

где G_1 — весовая скорость теплоагента, кг/час, C_1 — его теплоемкость, ккал/кг,°С.

Комбинирование уравнений (1) и (9) с подстановкой линейного уравнения константы скорости реакции позволяет определить зависимость температуры реагирующей смеси от степени конверсии:

$$T = \frac{(Bt_0 + af) + [AB - a(1+f)]\alpha + a\alpha^2}{(B - bf) + b(1+f)\alpha - b\alpha^2}, \qquad (10)$$

где

$$B = \frac{K_0 S (1+f)^2}{q \sigma P^2}.$$

Подстановка полученного значения температуры в линейное уравнение константы скорости и последующее интегрирование уравнения (1) приводят к следующей зависимости степени конверсии от длины контактного слоя для рассматриваемого случая теплообмена и многократного избытка второго компонента, когда в уравнении (10) членами с α^2 можно пренебречь:

$$\frac{\sigma l P^2}{n_1 (1+f)^2} = D \ln \frac{N + M\alpha}{N} + E \ln \frac{1}{1-\alpha} + C \ln \frac{f}{f-\alpha}, \qquad (11)$$

где

$$D = \frac{IM - GN}{(Mf+N)(M+N)}; \qquad E = \frac{I + G}{(M+N)(f-1)};$$

$$C = \frac{(-I - Gf)}{(Mf+N)(f-1)}; \qquad N = B(a + bt_0);$$

$$M = bAB; \qquad I = B - bf; \qquad G = b(1+f).$$

Дифференцируя уравнение (10) зависимости температуры в реакционной зоне от степени конверсии и полагая $(dT/d\alpha) = 0$, получаем следующие условия соблюдения изотермического режима в случае многократного избытка второго компонента и теплообмена с внешним прямоточно движущимся теплоагентом

$$(B - bf)[AB - a(1+f)] = b(1+f)(Bt_0 + af), \qquad (12)$$

комбинирование которого с уравнением (10) дает

$$AB = k(1+f); \qquad (13)$$

$$fk = B(T - t_0), \qquad (14)$$

где k — константа скорости реакции при температуре T. Использование уравнения (2) позволяет привести одно из условий изотермичности (13) к виду:

$$\frac{K_0 Sl}{G_1 C_1} = \frac{(1+f)}{(f-1)} \ln \frac{f-\alpha}{f(1-\alpha)}. \qquad (15)$$

При $f \to \infty$ уравнение (15) становится эквивалентным с условием изотермичности, полученным ранее [1] для реакции первого порядка.

Если кинетическое уравнение реакции неизвестно или весьма сложно и не поддается простой аналитической обработке, то зависимость степени конверсии от температуры и длины контактного слоя в некоторых неизотермических условиях может быть найдена по экспериментальным графическо-изотермическим зависимостям степени конверсии от объемной скорости при помощи графоаналитического метода, предложенного Г. К. Боресковым и М. Г. Слинько [4]. Однако случаи теплообмена реагентов с внешним кипящим или прямоточно движущимся теплоагентом требуют дальнейшего развития этого метода. Сущность графоаналитического метода состоит в том, что строятся кривые равных степеней конверсии в координатах — скорость реакции $d\alpha / d\tau_ф$ и температура реакции. Фиктивное время контакта $\tau_ф$ с размерностью часа равно отношению всего насыпного объема катализатора к начальной скорости первого компонента.

$$\tau_ф = \frac{\sigma l}{22{,}4 n_1}, \qquad (16)$$

где 22,4 — объем одного кгмоля газа в м³ при нормальных условиях.

Скорость реакции $d\alpha / d\tau_ф$ определяется как тангенс угла наклона касательной к данной точке изотермы на графике с линейными координатами — степень конверсии и фиктивное время контакта. В случае обратимой экзотермической реакции кривые равных степеней конверсии в координатной системе — скорость реакции и температура реакции — имеют точки максимума и определяют оптимальный температурный режим $T_{опт} = f(\alpha)$.

Определение фиктивного времени контакта оптимального температурного режима производят графическим интегрированием площади, ограниченной кривой: обратная скорость реакции — $\frac{d\tau_ф}{d\alpha} = f(\alpha)$, построенной на основании ранее найденных точек максимума:

$$\tau_ф = \int_0^{\alpha} \left(\frac{d\tau_ф}{d\alpha}\right) d\alpha. \qquad (17)$$

В случае адиабатического режима линейная зависимость $T = f(\alpha)$ легко находится аналитическим путем и наносится на график — скорость

реакции и температура, после чего, аналогично предыдущему случаю, определяется фиктивное время контакта, а следовательно, и длина соответствующего контактного слоя.

Случаи теплообмена с внешним кипящим или движущимся теплоагентом теоретически не разработаны графоаналитическим методом. Однако полученные в настоящей работе некоторые аналитические зависимости позволяют расширить область использования этого метода.

В случае теплообмена с внешней средой, имеющей постоянную температуру, уравнение скорости теплопередачи (6) преобразуется к виду:

$$\frac{22,4n_1 d\alpha}{\sigma dl} = \frac{22,4K_0 S}{\sigma q}(T - T_{\text{ст}}), \tag{18}$$

или

$$\frac{d\alpha}{d\tau_{\text{ф}}} = DT - E, \tag{19}$$

где

$$D = \frac{22,4K_0 S}{\sigma q}; \quad E = \frac{22,4K_0 S T_{\text{ст}}}{\sigma q}.$$

Зависимость (19) характеризуется прямой EF в линейных прямоугольных координатах — скорость реакции $\frac{d\alpha}{d\tau_{\text{ф}}}$ и температура реакции T (рис. 1), причем отрезок на оси ординат OE равен свободному члену уравнения — E, а коэффициент D равен тангенсу угла наклона этой прямой. Следует отметить, что при эндотермических реакциях, когда знак теплового эффекта реакции q отрицателен, значение отрезка OE является положительным, а углового коэффициента D — отрицательным.

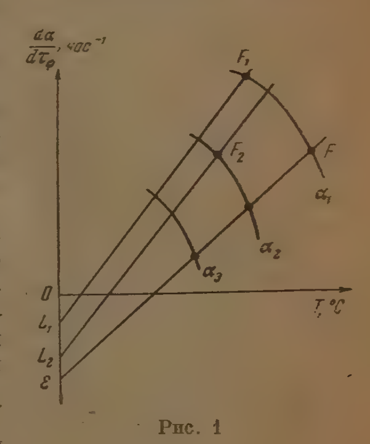


Рис. 1

Точки пересечения прямой EF с кривыми равных степеней конверсий дают искомую зависимость $T = f(\alpha)$ для данного случая теплообмена (рис. 1) и позволяют построить график вспомогательной зависимости — обратная скорость реакции $\frac{d\tau_{\text{ф}}}{d\alpha} = f(\alpha)$, известным графическим интегрированием которой легко находится зависимость $\tau_{\text{ф}} = f(\alpha)$ или $l = f(\alpha)$.

В случае теплообмена реагирующего газа с прямоточно движущимся и изменяющим свою температуру теплоагентом, уравнение скорости теплопередачи (9) преобразуется к виду:

$$\frac{22,4n_1 d\alpha}{\sigma dl} = \frac{22,4K_0 S}{\sigma q}(T - t_0 - A\alpha) \tag{20}$$

или

$$\frac{d\alpha}{d\tau_{\text{ф}}} = IT - L, \tag{21}$$

где

$$I = \frac{22,4K_0 S}{\sigma q}; \; L = \frac{22,4K_0 S}{\sigma q}\left(t_0 + \frac{n_1 q}{G_1 C_1}\alpha\right).$$

Зависимость (21) характеризуется прямыми L_1F_1, L_2F_2 (рис. 1) в системе линейных координат — скорость реакции и температура реакции; эти прямые имеют одинаковый угловой коэффициент I, но специфичный для каждой степени конверсии свободный член L, равный отрезку, отсекаемому на оси ординат. Точки пересечения полученных прямых с соответствующими кривыми равных степеней конверсии дают искомую зависимость $T = f(\alpha)$ для данного случая теплообмена и позволяют построить известным способом и графически проинтегрировать зависимость $\frac{d\tau_ф}{d\alpha} = f(\alpha)$ для определения $\tau_ф = f(\alpha)$, которую легко преобразовать к виду $l=f(\alpha)$.

Для определения условий изотермичности в общем виде для реакции любого порядка в случае теплообмена реагентов с внешним кипящим или конденсирующимся теплоагентом ($T_{ст} = \text{const}$) приводим уравнение (19) к виду:

$$22{,}4\varphi(T) f(\alpha) = DT - E, \tag{22}$$

полагая, что уравнение скорости необратимой реакции дано в общем виде:

$$\frac{d\alpha}{d\tau_ф} = 22{,}4\varphi(T) f(\alpha), \tag{23}$$

где константа скорости реакции $K = \varphi(T)$, а коэффициент 22,4 м³/кгмоль введен вследствие того, что

$$\varphi(T) f(\alpha) = \frac{n_1 d\alpha}{\sigma dl}.$$

Дифференцирование уравнения (22) дает

$$\frac{dT}{d\alpha} = \frac{\varphi(T) f'(\alpha)}{\frac{D}{22{,}4} - f(\alpha)\varphi'(T)}, \tag{24}$$

где $f'(\alpha)$ и $\varphi'(T)$ — соответствующие производные.

Из уравнения (24) очевидно, что при постоянной температуре теплообменной поверхности условие изотермичности реакции $\frac{dT}{d\alpha} = 0$ соблюдается в следующих случаях: 1) когда необратимая реакция имеет нулевой порядок, так как в этом случае $f'(\alpha) = 0$; 2) когда значение $\frac{D}{22{,}4} = \frac{K_0 S}{\sigma q}$ чрезвычайно велико, что может быть при очень малом значении теплового эффекта или весьма интенсивном теплообмене. В случае обратимой реакции

$$\frac{d\alpha}{d\tau_ф} = 22{,}4\left[\varphi_1(T) f_1(\alpha) - \varphi_2(T) f_2(\alpha)\right], \tag{25}$$

где $\varphi_1(T)$ и $\varphi_2(T)$ — константы скорости прямой и обратной реакций, уравнение (19) приводится к виду:

$$22{,}4\left[\varphi_1(T) f_1(\alpha) - \varphi_2(T) f_2(\alpha)\right] = DT - E, \tag{26}$$

дифференцирование которого дает

$$\frac{dT}{d\alpha} = \frac{\varphi_1(T) f_1'(\alpha) - \varphi_2(T) f_2'(\alpha)}{\frac{D}{22{,}4} - f_1(\alpha)\varphi_1'(T) + f_2(\alpha)\varphi_2'(T)}, \tag{27}$$

где $f_1'(\alpha)$, $f_2'(\alpha)$, $\varphi_1'(T)$, $\varphi_2'(T)$ — соответствующие производные.

Из уравнения (27) видно, что условие изотермичности $\frac{dT}{d\alpha} = 0$ при постоянной температуре теплообменной поверхности соблюдается для обратимых реакций в следующих случаях: 1) когда $\frac{K_0 S}{\sigma q} \to \infty$ и 2) когда прямая и обратная реакции — нулевого порядка

$$\frac{\varphi_1(T)}{\varphi_2(T)} = \frac{f_2'(\alpha)}{f_1'(\alpha)}. \tag{28}$$

Следует отметить, что из уравнений (24) и (27) вытекают условия, при которых наблюдается максимальный подъем или падение температуры вдоль контактного слоя: для необратимой реакции $\frac{dT}{d\alpha} \to \infty$, когда $\frac{K_0 S}{\sigma q} = bf(\alpha)$, где $b = \varphi'(T)$ — постоянная линейного уравнения константы скорости; для обратимой реакции соответствующим условием является

$$\frac{K_0 S}{\sigma q} = b_1 f_1(\alpha) - b_2 f_2(\alpha). \tag{29}$$

Для определения условий изотермичности в случае теплообмена реагентов с внешним прямоточно движущимся и изменяющим свою температуру теплоагентом и необратимой реакций любого порядка приводим уравнение (21) к виду:

$$22{,}4\varphi(T) f(\alpha) = IT - F(\alpha), \tag{30}$$

где

$$F(\alpha) = \frac{22{,}4 K_0 S}{\sigma q}\left(t_0 + \frac{n_1 q}{G_1 C_1}\alpha\right).$$

Дифференцирование уравнения (30) дает

$$\frac{dT}{d\alpha} = \frac{\varphi(T) f'(\alpha) + \frac{F'(\alpha)}{22{,}4}}{\frac{I}{22{,}4} - f(\alpha)\varphi'(T)}. \tag{31}$$

Условие изотермичности $\frac{dT}{d\alpha} = 0$ в этом случае теплообмена для любой необратимой реакции соблюдается:

1) если

$$\frac{I}{22{,}4} = \frac{K_0 S}{\sigma q}$$

чрезвычайно велико, что соответствует очень малому тепловому эффекту и весьма интенсивному теплообмену, и

2) если

$$\varphi(T) = \frac{-F'(\alpha)}{22{,}4 f'(\alpha)}. \tag{32}$$

Учитывая, что

$$\frac{F'(\alpha)}{22{,}4} = \frac{K_0 S n_1}{\sigma G_1 C_1}; \quad \varphi(T) = k,$$

$f'(\alpha) = -1$ для реакции первого порядка, можно получить ранее найденное условие изотермичности [1]. Учитывая, что при больших значениях f для бимолекулярной реакции $f'(\alpha) = -\frac{1}{(f+1)}$, можно из (32) получить уравнение (13).

Условие максимального изменения температуры вдоль контактного слоя при необратимой реакции $\frac{dT}{d\alpha} \to \infty$, вытекающее из уравнения (31), аналогично ранее рассмотренному случаю теплообмена реагентов с внешней средой, сохраняющей постоянную температуру. Уравнение (21) в случае обратимой реакции принимает вид:

$$22{,}4\,[\varphi_1(T)\,f_1(\alpha) - \varphi_2(T)\,f_2(\alpha)] = IT - F(\alpha), \tag{33}$$

дифференцирование которого дает

$$\frac{dT}{d\alpha} = \frac{\varphi_1(T)\,f_1'(\alpha) - \varphi_2(T)\,f_2'(\alpha) + \frac{F'(\alpha)}{22{,}4}}{\frac{I}{22{,}4} - f_1(\alpha)\,\varphi_1'(T) + f_2(\alpha)\,\varphi_2'(T)}\,. \tag{34}$$

Из этого уравнения следует, что условие изотермичности $\frac{dT}{d\alpha} = 0$ соблюдается в случае теплообмена реагентов с прямоточно движущимся теплоагентом:

1) если

$$\frac{K_0 S}{\sigma q} \to \infty$$

или

2) когда

$$\frac{K_0 S n_1}{\sigma G_1 C_1} = k_2 f_2'(\alpha) - k_1 f_1'(\alpha). \tag{35}$$

Если прямая и обратная реакции, например, первого порядка, то (35) принимает вид:

$$\frac{K_0 S n_1}{\sigma G_1 C_1} = k_2 + k_1, \tag{36}$$

где k_1, k_2 — константы скорости прямой и обратной реакций, соответственно; этому случаю удовлетворяет кинетика реакции дегидрирования циклогексана на палладии в присутствии толуола — акцептора водорода [5]. Из уравнения (35) следует, что для сложных реакций величина $\frac{K_0 S n_1}{\sigma G_1 C_1}$ должна закономерно и непрерывно изменяться со степенью конверсии, чтобы обеспечить условие изотермичности.

Условие максимального изменения температуры вдоль контактного слоя $\frac{dT}{d\alpha} \to \infty$ при обратимой реакции, вытекающее из уравнения (34), выражается уравнением аналогичным (29).

В заключение этого раздела следует отметить возможность распространения всех полученных в данной работе уравнений на гомогенные химические реакции, рассматривая σ и l соответственно как сечение и длину реакционной зоны.

Средняя интегральная температура в поперечном сечении контактного слоя

В предыдущих выводах зависимостей степени конверсии и температуры от длины контактного слоя предполагалось, что изменение температуры в поперечном сечении контактного слоя незначительно, а в случае наличия некоторого перепада температуры в этом сечении может

быть найдена эквивалентная средняя температура, обладая которой, все элементарное сечение создавало бы то же самое изменение степени конверсии, как и реальный слой с данным перепадом температуры. Представляет интерес определить эту температуру для различных форм контактных слоев.

Уравнение скорости теплопередачи через элементарную цилиндрическую контактную поверхность (рис. 2, *а*) в условиях, когда теплом, уносимым проходящим реакционным газом, можно пренебречь, имеет вид:

$$\int_0^r q_0\, 2\pi r\, dr\, \Delta l = -\lambda_э\, 2\pi r\, \Delta l \frac{dT}{dr}, \quad (37)$$

где q_0 — теплонапряжение контактного слоя, ккал/м$^3\cdot$час, $\lambda_э$ — эквивалентная теплопроводность контактного слоя, ккал/м·час·°C, знак минус — из-за отрицательного градиента температуры при положительном тепловом эффекте реакции, r и l — радиус и длина слоя, соответственно, метры.

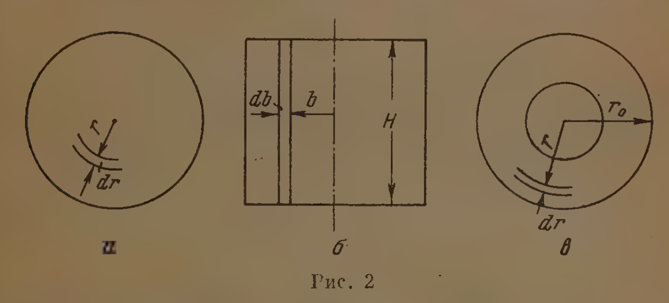


Рис. 2

Интегрирование уравнения (37) при сокращении $2\pi\Delta l$ и постоянстве $q_0/\lambda_э$ дает

$$\frac{q_0 r^2}{2} = -\lambda_э r \frac{dT}{dr}. \quad (38)$$

Вторичное интегрирование полученного уравнения в тех же пределах дает

$$\Delta T = \frac{q_0 r^2}{4\lambda_э}. \quad (39)$$

Аналогично, для пластинчатого контактного слоя (рис. 2, *б*) уравнение скорости теплопередачи через боковые поверхности имеет вид:

$$\int_0^b q_0 H db \Delta l = -\lambda_э H \Delta l \frac{dT}{db}, \quad (40)$$

где H, b, l — высота, ширина и длина контактного слоя, соответственно, метры.

Интегрирование этого уравнения при сокращении $H\Delta l$ и постоянстве $q_0/\lambda_э$ дает

$$q_0 b = -\lambda_э \frac{dT}{db}; \quad (41)$$

вторичное интегрирование полученного уравнения в тех же пределах даст

$$\Delta T = \frac{q_0 b^2}{2\lambda_э}. \quad (42)$$

Для элемента кольцевого межтрубного контактного слоя (рис. 2, *в*) с теплообменом только через поверхность внутренней трубы скорость теплопередачи выражается уравнением:

$$\int_{r}^{r_0} q_0 2\pi r\, dr \Delta l = \lambda_э 2\pi r \Delta l \frac{dT}{dr}, \tag{43}$$

где r_0, r — радиусы наружного и внутреннего участков трубы, соответственно, метры; при сокращении $2\pi\Delta l$ и постоянстве $q_0/\lambda_э$ интегрирование уравнения (43) дает

$$\frac{q_0(r_0^2 - r^2)}{2} = \lambda_э r \frac{dT}{dr}. \tag{44}$$

Вторичное интегрирование полученного уравнения в тех же пределах дает

$$\Delta T = \frac{q_0}{4\lambda_э}\left[r_0^2\left(2\ln\frac{r_0}{r} - 1\right) + r^2\right]. \tag{45}$$

Уравнения (39), (42), (45) были впервые получены Н. И. Гельпериным [6], исходя из общего уравнения теплопроводности твердого тела с постоянными точечными источниками. Представляет интерес выявить влияние кинетических факторов реакции на перепад температуры в поперечном сечении контактного слоя, так как величина его теплонапряжения определяется тепловым эффектом и скоростью реакции:

$$q_0 = q\frac{n_1 d\alpha}{\sigma dl} = q[\varphi_1(T) f_1(\alpha) - \varphi_2(T) f_2(\alpha)]; \tag{46}$$

Это уравнение получено умножением правой и левой частей основного дифференциального кинетического уравнения обратимой реакции в общем виде на значение теплового эффекта реакции q, ккал/кгмоль.

Уравнение (46) легко приводится к виду:

$$q_0 = q(A + BT), \tag{47}$$

где

$$A = a_1 f_1(\alpha) - a_2 f_2(\alpha); \quad B = b_1 f_1(\alpha) - b_2 f_2(\alpha),$$

причем a и b — постоянные соответствующих линейных уравнений констант скоростей; температура °С. Предполагается, что A и B являются постоянными в данном поперечном сечении контактного слоя.

Уравнение (47) показывает, что теплонапряжение изменяется с температурой при данной степени конверсии как температурный коэффициент реакции, т. е. увеличивается в 1,1—1,7 раза при повышении температуры на 10°.

Подстановка значения (47) в уравнение (37) с последующим дифференцированием приводит к дифференциальному уравнению Бесселя [7] с решением, трудно поддающимся анализу. Так как обычно температурный перепад в поперечном сечении слоя не превышает 10—15°, то при решении интеграла (37) суммирование высокотемпературных участков, находящихся в центре, можно заменить приближенным суммированием тех же участков с постоянной, но более низкой температурой T, это приводит к результату (38), заниженному в среднем на 20% при экзотермической реакции. Наоборот, при эндотермической реакции, соз-

дающей низкотемпературные центральные участки, такая операция дает завышенный результат. Получаемая погрешность может быть снижена введением в уравнение (38), (41) поправочного коэффициента $\eta = 1{,}2$ для экзотермической реакции и $\eta = 0{,}8$ для эндотермической реакции; если же перепад температуры в поперечном сечении составляет несколько градусов, то поправочный коэффициент близок к единице.

Вторичное интегрирование (38) с предварительной подстановкой значения (47) с поправочным коэффициентом не вызывает трудностей

$$\int_0^r \frac{\eta q r dr}{2} = -\lambda_э \int_{T_0}^{T} \frac{dT}{A + BT}, \tag{48}$$

которое даст

$$\frac{\eta q r^2}{4\lambda_э} = \frac{1}{B} \ln \frac{A + BT_0}{A + BT}, \tag{49}$$

где T_0 — температура в центре, °С.

В случае необратимой реакции уравнение (49) преобразуется к виду:

$$\frac{\eta q r^2}{4\lambda_э} = \frac{1}{b_1 f_1(\alpha)} \ln \frac{a_1 + b_1 T_0}{a_1 + b_1 T} = \frac{1}{b_1 f_1(\alpha)} \ln \frac{k_2}{k_1}, \tag{50}$$

где k_2, k_1 — соответствующие константы скорости реакции.

Известно, что логарифм отношения констант скоростей можно выразить через энергию активации реакции:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R}\left(\frac{1}{\overline{T}} - \frac{1}{\overline{T}_0}\right), \tag{51}$$

где E — энергия активации реакции, ккал/кгмоль, $R \approx 2$ ккал/кгмоль °С — газовая постоянная, $\overline{T}$, $\overline{T}_0$ — абсолютные температуры, °К.

Использование этого уравнения позволяет привести (50) к виду:

$$\frac{\eta q r^2}{4\lambda_э} = \frac{E}{R b_1 f_1(\alpha)}\left(\frac{1}{\overline{T}} - \frac{1}{\overline{T}_0}\right) \tag{52}$$

или

$$\overline{T} = \frac{\overline{T}_0}{1 + \overline{T}_0 Q r^2}, \tag{53}$$

где

$$Q = \frac{\eta q R b_1 f_1(\alpha)}{4E\lambda_э}.$$

Эквивалентная или средняя интегральная температура, характеризующая интенсивность работы данного поперечного сечения контактного слоя, может быть найдена из уравнения:

$$\overline{T}_э = \frac{\int_0^r \overline{T} \cdot dF}{F}, \tag{54}$$

где F — площадь поперечного сечения, м².

Для цилиндрического контактного слоя

$$\overline{T}_э = \frac{\int_0^r \overline{T} 2\pi r dr}{\pi r^2}. \tag{55}$$

Подстановка значения температуры (53) в это уравнение и последующее интегрирование дают

$$T_э = \frac{1}{Qr^2} \ln (1 + \overline{T}_0 Qr^2), \tag{56}$$

где $\overline{T}_0$, $\overline{T}_э$ — абсолютные температуры, °К.

Для пластинчатого контактного слоя подстановка (47) в уравнение (41) с учетом поправочного коэффициента и интегрирование дают

$$\int_0^b \eta q b db = -\lambda_э \int_{T_0}^{T} \frac{dT}{A + BT} \tag{57}$$

или

$$\frac{\eta q b^2}{2\lambda} = \frac{1}{B} \ln \frac{A + BT_0}{A + BT}; \tag{58}$$

последнее в случае необратимой реакции преобразуется к виду:

$$\frac{\eta q b^2}{2\lambda_э} = \frac{1}{b_1 f_1(\alpha)} \ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{Rb_1 f_1(\alpha)} \left[\frac{1}{\overline{T}} - \frac{1}{\overline{T}_0}\right], \tag{59}$$

откуда

$$\overline{T} = \frac{\overline{T}_0}{1 + \overline{T}_0 Cb^2}, \tag{60}$$

где

$$G = \frac{\eta q R b_1 f_1(\alpha)}{2E\lambda_э}.$$

Для пластинчатого контактного слоя средняя интегральная температура в поперечном сечении находится из уравнения:

$$\overline{T} = \frac{\int_0^b \overline{T} H db}{Hb}. \tag{61}$$

Использование значения температуры (60) в этом уравнении и последующее интегрирование дают в случае положительного теплового эффекта (экзотермическая реакция):

$$\overline{T}_э = \frac{\sqrt{\overline{T}_0}}{b\sqrt{G}} \operatorname{arctg} (b\sqrt{\overline{T}_0 G}). \tag{62}$$

В случае отрицательного теплового эффекта (эндотермическая реакция) данное интегрирование приводит к следующему значению средней интегральной температуры в пластинчатом поперечном сечении:

$$\overline{T}_э = \frac{\sqrt{\overline{T}_0}}{2b\sqrt{G}} \ln \left[\frac{\sqrt{\overline{T}_0 G} + \overline{T}_0 Gb}{\sqrt{\overline{T}_0 G} - \overline{T}_0 Gb}\right], \tag{63}$$

где G имеет абсолютное значение.

Аналогично, для кольцевого контактного слоя с односторонним теплообменом использование уравнений (44), (47) с поправочным коэффициентом и интегрирование дают

$$\int_r^{r_0} \frac{\eta q}{2\lambda_э}\left(\frac{r_0^2}{r} - r\right) dr = \int_T^{T_0} \frac{dT}{A + BT} \qquad (64)$$

или

$$\frac{\eta q}{4\lambda_э}\left[r_0^2\left(2\ln\frac{r_0}{r} - 1\right) + r^2\right] = \frac{1}{B}\ln\frac{A + BT_0}{A + BT}, \qquad (65)$$

из которого для необратимой реакции можно получить

$$T = \frac{\overline{T}_0}{1 + \overline{T}_0 D\left[r_0^2\left(2\ln\frac{r_0}{r} - 1\right) + r^2\right]}, \qquad (66)$$

где

$$D = \frac{\eta q R b_1 f_1(\alpha)}{4E\lambda_э}.$$

Определение эквивалентной температуры для этого случая вызывает необходимость применения графического интегрирования. Полученные уравнения (53), (60), (66) дают при небольших перепадах температуры сходные результаты с соответствующими известными уравнениями (39), (42), (45), позволяя, однако, более точно учитывать влияние известных кинетических факторов реакции на перепад температуры в поперечном сечении контактного слоя.

Уравнения (52), (59), (66) показывают, что поперечный температурный перепад при постоянной температуре стенки для необратимой реакции нулевого порядка остается постоянным вдоль всего контактного слоя, так как $f(\alpha) = 1$, а для остальных реакций этот перепад изменяется в соответствии с изменением $f(\alpha)$, причем максимальное значение перепада температуры в поперечном сечении наблюдается в начале реакционной зоны, когда $f(\alpha)$ имеет наибольшее значение.

Выводы

Для экзотермических и эндотермических обратимых и необратимых реакций предложены аналитический и графоаналитический методы расчета изменения степени конверсии и температуры по высоте контактного слоя в случаях теплообмена реагентов с внешней средой, имеющей постоянную температуру, и с прямоточно движущимся теплоагентом, изменяющим свою температуру за счет тепла реакций; установлены условия изотермичности для этих случаев теплообмена. Получены приближенные формулы для расчета перепада температуры и для определения средней интегральной температуры в поперечном сечении различных контактных слоев с учетом кинетики реакции.

Московский институт тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Поступила 18. III. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Фальковский, Журн. физ. химии, 26, 942, 1952.
2. Г. М. Панченков, Журн. физ. химии, 22, 209, 1948.
3. Ю. И. Ланин и А. В. Фрост, Журн. физ. химии, 25, 971, 1951.
4. Г. К. Боресков и М. Г. Слинько, Журн. прикл. химии, 16, 377, 1943.
5. М. Я. Каган и Р. М. Флид, Журн. физ. химии, 20, 503, 1946.
6. Н. Н. Гельперин, Хим. маш., № 3, 1, 1940.
7. R. Wilhelm, W. Johnson, F. Acton, Ind. Eng. Chem. 34, 562, 1943.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОСТАВА КОМПЛЕКСНОГО ИОНА И КОНСТАНТЫ ЕГО УСТОЙЧИВОСТИ ИЗ КРИВОЙ РАСТВОРИМОСТИ

В. В. Фомин

Доказательства существования комплексного иона AX_{m+1}

Значительное повышение растворимости соли AX_m в избытке раствора осадителя или другого вещества, один из ионов которого является общим с осадком, служит доказательством образования комплексного иона AX_n, где $n < m$, если общим является катион A; $n > m$, если общим является анион X. Определению состава комплексного иона и константы его устойчивости из зависимости растворимости от концентрации общих ионов посвящены многочисленные работы [1—6].

В случае общего аниона константой устойчивости комплексного иона AX_n обычно называют величину

$$K_1 = \frac{[AX_n]}{[A]\,[X]^n}, \qquad (1)$$

где $[AX_n]$, $[X]$ и $[A]$ — активности, а в случае приближенного вычисления — концентрации комплексного иона, аниона и катиона. Часто пользуются обратной величиной

$$K = \frac{1}{K_1}, \qquad (2)$$

называемой константной неустойчивости или константой диссоциации комплексного иона.

Некоторые авторы [6, 1, 2] рассматривают процесс комплексообразования как гетерогенную реакцию:

$$AX_{m\,(тв)} + (n - m)\,X_{(раств)} \rightleftarrows AX_{n\,(раств)}.$$

В этом случае устойчивость комплексного иона характеризуют константой равновесия

$$K_2 = \frac{[AX_n]}{[X]^{n-m}}. \qquad (3)$$

Между двумя константами K_1 и K_2 существует определенная зависимость:

$$K_2 = \frac{[AX_n]}{[X]^{n-m}} = \frac{[AX_n]\,[A]\,[X]^m}{[A]\,[X]^n} = K_1 L_p, \qquad (4)$$

где L_p — произведение растворимости простой соли.

Определение состава комплексного соединения и константы устойчивости, выраженной первым уравнением, обычно производится расчетным путем. Подобные расчеты производили И. М. Коренман [2], К. Б. Яцимирский [4], Лэнфорд и Киль [7] и другие [8].

Для второго уравнения при определении K_2 прибегают [1, 2, 6] к графическому изображению зависимости:

$$\lg K_2 = \lg [AX_n] - (n - m) \lg [X]. \quad (5)$$

На возможность применения подобного логарифмического уравнения еще в 1934 г. обратил внимание С. В. Горбачев [6], на работу которого не ссылаются Герретт и другие [1].

Часто полагают, что при образовании комплексного аниона концентрации катиона [A] и недиссоциированных молекул S_0 так малы, что растворимость S, найденная по содержанию металла в растворе, определяется только концентрацией комплексной соли.

Однако подобное предположение иногда является ошибочным. Так, А. К. Бабко [9] отмечает, что иодистый свинец в насыщенном растворе почти полностью распадается на простые ионы, но в насыщенном растворе иодной ртути последняя образует главным образом недиссоцированные молекулы. Поэтому растворимость иодной ртути, определенная весовым путем, значительно больше, чем из электропроводности.

Когда в растворе находится один комплексный ион и можно предположить, что растворимость S определяется его концентрацией, тогда уравнение (5) является уравнением прямой, и при его помощи легко найти K_2 и n. При образовании в растворе нескольких комплексных ионов график $\lg S - \lg [X]$ будет кривой линией, переходящей в прямую там, где концентрация всех этих ионов, кроме одного, ничтожно мала по сравнению с концентрацией последнего. Этот график будет также криволинеен, когда нельзя пренебречь концентрацией недиссоциированных молекул, даже если в растворе будет один комплексный ион.

Для растворов, в которых концентрация недиссоциированных молекул такова, что пренебречь ею нельзя, растворимость S не определяет концентрации комплексных ионов и не позволяет найти концентрацию свободных анионов. В этом случае, если положить, что суммарное содержание металла A в растворе равно концентрации $[AX_n]$, а концентрация аниона $[X] = c_0 - (n - m) S$, график уравнений (5) не является прямой линией и определение K_2 и $(n - m)$ при помощи логарифмической зависимости невозможно.

Однако, пренебрегая концентрацией катионов [A] и принимая во внимание концентрацию недиссоциированных молекул S_0, уравнение (5) можно представить в следующем виде:

$$K_2 = \frac{(S - S_0)\gamma_1}{[c_0 - (n - m)(S - S_0)]^{n-m} \gamma_2^{n-m}}, \quad (6)$$

где c_0 — исходная концентрация комплексообразователя, а γ_1 и γ_2 — коэффициенты активности комплексного и простого ионов. Остальные обозначения были указаны ранее. $c_0 - (n - m)(S - S_0) = [X]$ — равновесная концентрация анионов. Уравнение (6) представляет зависимость растворимости от исходной концентрации аниона в растворе.

Для каждого комплексного соединения имеется своя закономерность изменения растворимости с изменением начальной концентрации аниона, а поэтому, если есть область концентрации комплексообразователя, где существует один комплексный ион, то это может быть обнаружено соответствием экспериментальной кривой или ее части, одному из уравнений, представленных, в общем виде, выражением (6).

Наиболее легко обнаружить комплексный ион типа AX_{m+1}, так как при этом уравнение (6) принимает простой вид:

$$\frac{\gamma_2 K_2}{\gamma_1} = \frac{S - S_0}{c - S + S_0} \quad \text{или} \quad S = \frac{K_2 \alpha}{K_2 \alpha + 1} c_0 + S_0, \quad (7)$$

где $\alpha = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$.

При постоянном значении коэффициентов активности ионов и независимости S_0 от ионной силы раствора растворимость является линейной функцией начальной концентрации. Особое значение этого случая заключается в том, что константа K_2, выраженная через концентрации, должна в меньшей степени зависеть от ионной силы раствора, чем для других комплексных ионов, так как в уравнение входят концентрации ионов одинаковой валентности. Различие коэффициентов активности будет вызываться только индивидуальными свойствами ионов, а не разной величиной заряда, что, как известно, оказывает меньшее влияние на коэффициент активности, чем заряд.

Следовательно, существование на кривой растворимости, как функции начальной концентрации, прямолинейного участка, продолжение которого пересекает ось растворимости в ее положительной части или нулевой точке, является достаточно надежным доказательством существования в растворе комплексного иона (AX_{m+1}), где AX_m — исходная соль. Если соответствующий график не прямолинеен, то в растворе находится более сложный комплексный ион или несколько таких ионов. Для комплексного иона (AX_{m+1}) отклонение от прямолинейности возможно при изменении состава донной фазы или значительном изменении отношения коэффициентов активности комплексного и простого анионов.

Концентрация комплексообразователя часто меняется в таких широких пределах, что графическое изображение растворимости, в зависимости от исходной концентрации комплексообразующих анионов, затруднительно. Прямолинейный участок такой кривой можно обнаружить, сравнивая отношения прироста растворимости к приросту соответствующих концентраций комплексообразователя. Из условия:

$$S_2 - S_1 = \frac{K_2\alpha}{K_2\alpha + 1}(c''_0 - c'_0),$$

полагая, что $\alpha = 1$, следует

$$\frac{S_2 - S_1}{c''_0 - c'_0} = \frac{K_2}{K_2 + 1}, \tag{8}$$

т. е. указанное отношение должно быть постоянной величиной, из которой легко найти K_2. Если $K_2 \ll 1$, то

$$\frac{S_2 - S_1}{c''_0 - c'_0} = K_2. \tag{9}$$

В качестве примера рассмотрим растворимость хлористого серебра в соляной кислоте и растворах хлористого натрия. В табл. 1 приведена растворимость хлористого серебра в зависимости от концентрации HCl и NaCl, а также отношения прироста растворимости к приросту концентрации комплексообразователя $\frac{\Delta S}{\Delta c_0}$. Из таблицы видно, что $\frac{\Delta S}{\Delta c_0}$ является постоянной величиной для растворов с концентрацией хлористого натрия и хлористого водорода приблизительно до 0,3 M. Наблюдаемые отклонения носят случайный характер и, несомненно, вызваны ошибками измерений. Следовательно, в растворе существует только ион $AgCl_2'$.

Константой K_2 является среднее всех значений $\frac{\Delta S}{\Delta c_0}$, меньших $0{,}6\cdot 10^{-4}$, равное $(4{,}2 \pm 1{,}1)\cdot 10^{-5}$. При помощи этой константы и исходных концентраций c_0 можно вычислить S_0 для каждого опыта, а затем найти среднюю величину, равную $(5{,}4 \pm 1{,}16)\cdot 10^{-7}$.

Таким образом, уравнение растворимости примет вид:

$$S = (4{,}2 \pm 1{,}1)\cdot 10^{-5}c_0 + (5{,}4 \pm 1{,}2)\cdot 10^{-7}. \qquad (10)$$

Это уравнение справедливо для концентрации комплексообразователя от $0{,}5\cdot 10^{-3}$ до $0{,}3\,M$. В табл. 1 приведены значения растворимости,

Таблица 1

Растворимость хлористого серебра в растворах соляной кислоты и хлористого натрия [13, 14]

	c_0, моль/л	S, моль/л	$\frac{\Delta S}{\Delta c_0}\cdot 10^3$	$S_0\cdot 10^6$	Вычисленная растворимость моль/л	
					И. М. Коренман	Автор
HCl	$4{,}78\cdot 10^{-3}$	$0{,}75\cdot 10^{-6}$	—	0,55	—	$0{,}74\cdot 10^{-6}$
	$9{,}38\cdot 10^{-3}$	$0{,}84\cdot 10^{-6}$	0,020	0,45	—	$0{,}93\cdot 10^{-6}$
	$1{,}78\cdot 10^{-2}$	$1{,}25\cdot 10^{-6}$	0,048	0,50	—	$1{,}29\cdot 10^{-6}$
	$3{,}41\cdot 10^{-2}$	$2{,}19\cdot 10^{-6}$	0,058	0,76	—	$1{,}97\cdot 10^{-6}$
	$7{,}41\cdot 10^{-2}$	$3{,}61\cdot 10^{-6}$	0,039	0,50	—	$3{,}65\cdot 10^{-6}$
	$9{,}14\cdot 10^{-2}$	$4{,}26\cdot 10^{-6}$	0,038	0,42	—	$4{,}38\cdot 10^{-6}$
	$3{,}17\cdot 10^{-1}$	$1{,}40\cdot 10^{-5}$	0,043	0,69	—	$1{,}39\cdot 10^{-5}$
	$6{,}49\cdot 10^{-1}$	$3{,}20\cdot 10^{-5}$	0,054	(4,74)	—	$(2{,}88\cdot 10^{-5})$
	$6{,}82\cdot 10^{-1}$	$4{,}48\cdot 10^{-5}$*	—	—	—	$(2{,}97\cdot 10^{-5})$
	$7{,}80\cdot 10^{-1}$	$5{,}59\cdot 10^{-5}$	(0,129)	—	—	$(3{,}83\cdot 10^{-5})$
	$9{,}26\cdot 10^{-1}$	$7{,}19\cdot 10^{-5}$*	(0,109)	—	—	$(3{,}94\cdot 10^{-5})$
	1,30	$1{,}26\cdot 10^{-4}$	(0,144)	—	—	$(0{,}55\cdot 10^{-4})$
NaCl	$3{,}86\cdot 10^{-3}$	$0{,}72\cdot 10^{-6}$	—	0,54	$0{,}32\cdot 10^{-6}$	$0{,}70\cdot 10^{-6}$
	$9{,}24\cdot 10^{-3}$	$0{,}91\cdot 10^{-6}$	0,035	0,52	$0{,}65\cdot 10^{-6}$	$0{,}93\cdot 10^{-6}$
	$1{,}76\cdot 10^{-2}$	$1{,}31\cdot 10^{-6}$	0,048	0,57	—	$1{,}28\cdot 10^{-6}$
	$3{,}65\cdot 10^{-2}$	$1{,}89\cdot 10^{-6}$	0,031	0,36	$2{,}34\cdot 10^{-6}$	$2{,}07\cdot 10^{-6}$
	$8{,}84\cdot 10^{-2}$	$3{,}61\cdot 10^{-6}$	0,033	(—0,10)	$5{,}50\cdot 10^{-6}$	$4{,}25\cdot 10^{-6}$
	$3{,}56\cdot 10^{-1}$	$1{,}74\cdot 10^{-5}$	0,052	(2,4)	$2{,}0\cdot 10^{-6}$	$(4{,}55\cdot 10^{-5})$
	$5{,}11\cdot 10^{-1}$	$2{,}80\cdot 10^{-5}$	(0,068)	—	$2{,}75\cdot 10^{-6}$	$2{,}20\cdot 10^{-5}$
	$9{,}33\cdot 10^{-1}$	$8{,}60\cdot 10^{-5}$	(0,138)	—	—	$3{,}92\cdot 10^{-5}$

* Найденные значения растворимости, повидимому, ошибочны.

вычисленные при помощи уравнения (10), а также найденные И. М. Коренманом. Таблица показывает лучшее согласование наших расчетов с опытом в указанных пределах концентрации, чем И. М. Коренмана. Несомненно растворимость AgCl в растворах хлористого натрия с концентрацией $3{,}65\cdot 10^{-2}$ и $8{,}84\cdot 10^{-2}\,M$ больше найденной экспериментально. Принимая произведение растворимости хлористого серебра равным $1{,}7\cdot 10^{-10}$, находим, что константа устойчивости $K_1 = \frac{4{,}2\cdot 10^{-5}}{1{,}7\cdot 10^{-10}} = 2{,}5\cdot 10^{5}$. Следовательно, константа неустойчивости $K = \frac{1}{K_1} = 4\cdot 10^{-6}$.

И. М. Коренман, используя данные для растворов с концентрацией хлористого натрия до $0{,}5\,M$ и рассчитывая концентрацию хлор-ионов в растворе из электропроводности, нашел, что $K = 2{,}3\cdot 10^{-6}$. В этом случае отклонение кривой растворимости как функции концентрации хлор-ионов, найденной указанным выше способом, от прямой линии выражено более резко и это приводит к плохому соответствию рассчитанной и экспериментальной растворимости как в области малых концентраций, так и больших, не приведенных автором. Сомнительна

также возможность применения электропроводности для вычисления «степени диссоциации» сильных электролитов.

Принимая растворимость хлористого серебра в воде равной $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ моль/л и сопоставляя ее с S_0, видим, что хлористое серебро в водном растворе почти полностью диссоциировано, но в $5 \cdot 10^{-3}\ M$ растворах соляной кислоты или хлористого натрия недиссоциированные молекулы составляют 70%, комплексные ионы 26% и ионы серебра 4%.

При концентрации HCl или NaCl выше 0,3 M растворимость хлористого серебра больше и возрастает скорее, чем это следует из уравнения (10). Вводя в уравнение для S коэффициенты активности, получим $S = K_2 c_0 \frac{\gamma_2}{\gamma_1} + S_0$, где γ_2 — коэффициент активности простого иона, γ_1 — комплексного.

Сравнение имеющихся в литературе данных [10] для активности различных солей с простыми и сложными анионами (например, KCl и KNO_3 и т. п.) показывает, что активность последних убывает с увеличением концентрации соли в большей степени, чем активность соли с простым ионом. Поэтому возрастание растворимости может быть вызвано увеличением отношения коэффициентов активности. Однако в одномолярных растворах HCl и NaCl растворимость, вычисленная по уравнению (10), приблизительно в два раза меньше экспериментально найденной, что нельзя объяснить изменением коэффициентов активности, отношение которых в этих условиях много меньше. Отсюда следует, что в растворе с концентрацией хлор-ионов больше 0,3 M, в заметных количествах находятся другие комплексные ионы серебра, например $AgCl_3''$.

Гаррет и другие [1], пользуясь данными Пинкус [11] для растворимости AgCl в растворах KCl и логарифмической зависимостью для K_2, нашли, что в растворах с концентрацией хлористого калия от 0,1 M и выше находится ион $AgCl_3''$. Однако растворимость AgCl, найденная Пинкус, значительно меньше, чем та, которую дают другие авторы для растворов, содержащих HCl или NaCl. Гаррет и другие указывают, что при меньших концентрациях хлористого калия в растворе, повидимому, находится ион $AgCl_2'$.

Барней и другие [12] определяли растворимость хлористого серебра в растворах хлористого калия, пользуясь при концентрации $10^{-7} - 10^{-6}\ M$ радиоактивным изотопом Ag^{110}. Из минимума кривой растворимости по уравнению, предложенному этими же авторами [5], они нашли, что в растворе находится ион $AgCl_2'$, константа диссоциации которого $2{,}2 \times \times 10^{-6}$, т. е. того же порядка, что и найденная нами. Авторы отмечают, что найденное ими минимальное значение растворимости меньше, чем у других авторов.

Джон и Мартин [8] определили растворимость хлористого серебра в растворах NaCl, содержащих $NaClO_4$ для сохранения постоянной ионной силы раствора, пользуясь радиоактивным изотопом серебра. Для концентрации хлор-иона от $5 \cdot 10^{-5}$ до $1{,}1 \cdot 10^{-1}\ M$, принимая во внимание его активность, авторы расчетным путем нашли, что в растворе находится ион $AgCl_2'$, константа устойчивости которого $K_1 = 1{,}76 \cdot 10^5$, что так же близко к нашему значению. Если Барней и другие получили для константы неустойчивости значение меньше нашего, то Джон и Мартин — больше $\left(K = \frac{1}{K_1} = 5{,}9 \cdot 10^{-6}\right)$, что говорит в пользу найденной нами величины.

В качестве второго примера рассмотрим растворимость каломели в растворах хлористого натрия. Пользуясь данными, приведенными Гарреттом и другими [1] (табл. 2), находим, что отношение прироста

Таблица 2

Растворимость каломели в растворах хлористого натрия или хлористого кальция при 25°С

Моляльность (по Гаррету и др. [1])			$\frac{\Delta S}{\Delta c_2}\cdot 10^6$	Вычисленная растворимость молей/1000 г H_2O	
NaCl	$CaCl_2$	Hg_2Cl_2		Гаррет и др.	Автор
0,00	0,00	$5,7\cdot10^{-6}$	—	—	—
0,101	—	$8,7\cdot10^{-6}$	—	$7,1\cdot10^{-6}$	$8,7\cdot10^{-6}$
—	0,374	$48,5\cdot10^{-6}$	—	—	—
—	0,528	$74,2\cdot10^{-6}$	—	—	—
1,02	—	$88,4\cdot10^{-6}$	86,7	$79\cdot10^{-6}$	$88,7\cdot10^{-6}$
—	1,05	$170\cdot10^{-6}$	—	—	—
2,12	—	$185\cdot10^{-6}$	87,6	—	$184,6\cdot10^{-6}$
—	1,295 (?)	$259\cdot10^{-6}$	—	—	—

растворимости к приросту концентрации хлористого натрия при переходе от 0,1 к 2,12 M раствора остается удовлетворительно постоянным при значительном изменении концентрации. Следовательно, каломель образует комплекс Hg_2Cl_3'. Среднее из двух значений для отношения прироста приводит к константе $K_2 = 87\cdot10^{-6}$. Гаррет из логарифмического соотношения получил $K_2 = 79\cdot10^{-6}$, принимая в расчет также данные для растворимости каломели в растворах хлористого кальция.

Вычисление S_0 из трех приведенных значений растворимости дает 0; $-0,3\cdot10^{-6}$ и $+0,9\cdot10^{-6}$ M. Следовательно, S_0 равно нулю или очень близко к нему; каломель в насыщенном растворе полностью распадается на ионы Hg_2^{+2} и Cl^{-1} или Hg_2Cl^{+1} и Cl^{-1}. Константа, найденная Гарреттом [1], приводит к величине S_0, большей растворимости каломели в воде (равной $5,9\cdot10^{-6}$ M), что невозможно.

Необходимо отметить, что растворимость каломели в растворах хлористого кальция меньше, чем в растворах хлористого натрия с одной и той же эквивалентной концентрацией этих солей. Если это не вызвано экспериментальной ошибкой, то является результатом различия в коэффициентах активности в связи различными ионными силами соответствующих растворов.

Отсутствие в нашем распоряжении данных о растворимости каломели в растворах хлористого натрия с концентрацией, меньшей 0,1 M, не позволяет решить вопрос, на какие ионы распадается каломель в водных растворах.

Применение подобного метода анализа, например, к растворимости иодистого свинца в иодистом калии или хлористого свинца в соляной кислоте показывает, что ее нельзя объяснить существованием только комплексов PbJ_3' и $PbCl_3'$, как это делают И. М. Коренман [3] и Гарретт [1], так как на графике нельзя найти даже трех точек на одной прямой.

Отношение прироста растворимости к приросту концентрации комплексообразователя изменяется настолько закономерно, что это не может быть вызвано ошибками опыта.

Лэнфорд и Киль [7] вычислительным путем показали, что растворимость иодистого свинца в иодистом калии может быть объяснена предположением о существовании двух комплексных ионов — PbJ_3' и PbJ_4'', а также недиссоциированных молекул с концентрацией $3,4\cdot10^{-5}$ M.

Выводы

Сравнение отношений прироста растворимости малорастворимого соединения к приросту исходной концентрации (для концентрированных растворов с учетом коэффициента активности) веществ с общим анионом (комплексообразователем) позволяет решать вопрос, находится ли в растворе комплексный ион типа AX_{m+1}, где AX_m — простая соль, или же более сложный. Существование области, для которой указанное отношение является постоянной величиной, является доказательством существования подобного комплексного иона. Из этого отношения легко может быть найдена константа устойчивости.

Применением этого метода показано, что хлористое серебро и каломель образуют комплексные ионы $AgCl_2'$ и Hg_2Cl_3'. Растворимость хлористого серебра в растворах хлоридов (HCl и NaCl) может быть выражена уравнением: $S = 4{,}2 \cdot 10^{-5} c_0 + 5{,}4 \cdot 10^{-7}$, где c_0 — исходная концентрация хлорида, S — растворимость, справедливым для концентрации от $0{,}5 \cdot 10^{-5}$ до $0{,}3\,M$.

Растворимость каломели в растворе хлористого натрия выражается уравнением: $S = 87 \cdot 10^{-6} c_0$, справедливым для концентрации NaCl от 0,1 до 2 M.

Поступила
28.VI.1952

ЛИТЕРАТУРА

1. A. B. Garrett, M. V. Noble, S. Miller, Journ. of Chem. Ed., 19, 485, 1942.
2. C. E. Crouthamel, D. J. Martin, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 1382, 1950.
3. И. М. Коренман, Журн. общ. химии, 16, 157, 1941.
4. К. Б. Яцимирский, Журн. физ. химии, 25, 474, 1951.
5. C. A. Reynolds, W. J. Argensinger, Journ. Phys. Chem., 56, 417, 1952.
6. С. В. Горбачев, Журн. общ. химии, 4, 1327, 1934.
7. O. E. Lanford, S. J. Kiehl, Journ. Amer. Chem. Soc., 63, 667, 1941.
8. J. Haworth, Jonte Don S. Martin, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 2052, 1952.
9. А. К. Бабко, Журн. аналит. химии, 7, 3, 1952.
10 Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, III Eg, стр.2138, Берлин, 1936.
11. A. Pinkus, N. Bercolaiko, Journ. Chem. Phys., 27, 364, 1930.
12. J. E. Barney, W. J. Argensinger, C. A. Reynolds, Journ. Amer. Chem. Soc., 73, 3785, 1951.
13. G. S. Forbes, H. J. Cole, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 2492, 1921.
14. G. S. Forbes, Journ. Chem. Soc., 39, 1937, 1911.

ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ НА АМАЛЬГАМНОМ КАПЕЛЬНОМ ЭЛЕКТРОДЕ

ЗАМЕДЛЕННАЯ ДИССОЦИАЦИЯ КОМПЛЕКСОВ

А. Г. Стромберг

Автором данной статьи в течение ряда лет разрабатывается метод применения амальгамного капельного электрода [1] для решения ряда задач аналитической и физической химии.

Метод состоит в том, что в полярографическом электролизере одним из электродов (анодом) является амальгамный капельный электрод, погруженный в раствор индиферентного электролита, содержащего или не содержащего ионы данного металла. Этот метод, как показали наши работы [1], оказался весьма плодотворным для изучения механизма электродных процессов. При сопоставлении анодных волн амальгам и катодных волн ионов металла (на ртутном капельном электроде), в данном индиферентном электролите наблюдаются два типичных случая: 1) потенциалы полуволн обеих волн (т. е. анодной и катодной) совпадают между собой; при этом угловой коэффициент волн равен теоретическому значению для обратимых электродных процессов $0,05916/n$; 2) потенциалы полуволн обеих волн не совпадают между собой; при этом угловые коэффициенты обеих волн превышают теоретическое значение.

Будем в дальнейшем называть обратимыми электродными процессами такие процессы, в которых единственной замедленной стадией является концентрационная поляризация, связанная с замедленной диффузией ионов. В случае «обратимого» электродного процесса должен осуществляться первый случай, т. е. потенциалы полуволн обеих волн должны совпадать, и угловые коэффициенты должны быть равны теоретическому значению $0,05916/n$ (при 25° С).

Таким образом, второй случай должен соответствовать необратимому электродному процессу. Необратимый электродный процесс должен быть связан с замедленностью какой-либо другой стадии электродного процесса наряду с замедленной доставкой ионов диффузией к поверхности электрода.

Возможными замедленными стадиями электродного процесса (кроме замедленной диффузии) на амальгамном или ртутном капельном электроде могут являться: 1) замедленная диссоциация комплексов, 2) замедленный разряд — ионизация комплексных или простых ионов.

В данной статье мы поставили себе целью выяснение вида уравнений волны (анодной и катодной) для случаев замедленной диссоциации и образования комплексных ионов. При этом принято, что электродный процесс протекает через стадию простых ионов. Будем предполагать, что разряд — ионизация и другие возможные стадии электродного процесса (кроме диффузии) протекают настолько быстро, что практически не оказывают влияния на кинетику электродного процесса.

Аналогичные, до некоторой степени, расчеты производил О. А. Есин [2]. Но он применял ртутный струйчатый электрод и большие концентрации ионов в растворе с целью уменьшить концентрационную поляризацию.

В отличие от опытов О. А. Есина мы применяли очень небольшие концентрации ионов металла в растворе или атомов металла в амальгаме (около 10^{-3} M) и большие концентрации индиферентного электролита или комплексообразующего вещества, а также применяли амальгамный или ртутный капельный электрод (одна капля в 2—4 сек.) вместо ртутного струйчатого электрода. Эти различия в условиях проведения опытов обусловили существенное различие в расчетах и полученных результатах.

Уравнение анодной и катодной волн для случая замедленной диссоциации комплексов

Рассмотрим амальгамный капельный электрод, погруженный в раствор индиферентного электролита, который содержит также ионы данного металла и избыток ионов (или молекул) комплексообразующего вещества. Если комплексообразующее вещество является электролитом, то оно может быть одновременно и индиферентным электролитом.

В случае катодного процесса можно рассмотреть следующие стадии электродного процесса:

1) диффузия комплексных ионов металла из глубины раствора к поверхности амальгамного капельного электрода;

2) диссоциация комплексных ионов вблизи поверхности электрода с образованием простых ионов металла:

$$MA_q^{(mq-n)-} \rightleftarrows M^{n+} + qA^{m-}; \tag{1}$$

3) разряд простых ионов металла на электроде:

$$M^{n+} + n\varepsilon \rightarrow M; \tag{2}$$

4) диффузия атомов металла от поверхности амальгамы в глубь амальгамы.

Обозначим c_1 — концентрация простых ионов металла в растворе; c_2 — концентрация комплексообразующих ионов (или молекул) в растворе; c_3 — концентрация комплексных ионов металла в растворе; c_4 — концентрация атомов металла в амальгаме; c_i^0 — концентрация ионов (или атомов) i-го сорта вблизи поверхности электрода.

Будем считать концентрацию простых ионов металла очень малой. Поэтому будем считать возможным пренебречь диффузией простых ионов к поверхности электрода по сравнению с диффузией комплексных ионов. Будем условно считать силу тока положительной при протекании на электроде катодного процесса, т. е. процесса восстановления.

Для равновесного электродного потенциала между амальгамой и раствором ионов данного металла имеем следующее термодинамическое выражение:

$$\varphi = \varphi^0 + b \lg \frac{c_1 f_1}{c_4 f_4}, \tag{3}$$

где φ^0 — нормальный электродный потенциал данного металла; f_1 и f_4 — коэффициенты активности соответственно простых ионов металла в растворе и атомов металла в амальгаме: $b = \frac{2{,}3RT}{nF} = 0{,}05916/n$ (при 25° С).

При протекании тока через амальгамный капельный электрод концентрации ионов и атомов у поверхности электрода изменяются из-за замедленной диффузии и замедленной диссоциации комплексов. Но так как кинетику самого электродного процесса (разряд — ионизация) мы считаем достаточно быстрой, то электродный потенциал при протекании тока также будет определяться уравнением (3), только вместо концентраций c_1 и c_4 внутри раствора нужно подставить соответствующие концентрации c_1^0 и c_4^0 вблизи поверхности электрода:

$$\varphi = \varphi^0 + b \lg \frac{c_1^0 f_1^0}{c_4^0 f_4^0}. \tag{4}$$

Чтобы получить уравнение волны, нужно концентрации c_1^0 и c_4^0 выразить через силу тока (i).

Рассмотрим катодный процесс. Если замедленными процессами являются

процесс диффузии и процесс диссоциации комплексов, то при стационарном состоянии количество вещества, доставляемое к электроду и уходящее с электрода, должно быть пропорционально силе тока.

Отсюда получаем три уравнения.

1. Уравнение для числа комплексных ионов металла, доставляемых диффузией из глубины раствора к поверхности электрода в 1 сек. ([3], стр. 149):

$$i = k_3 (c_3 - c_3^0), \tag{5}$$

где $k_3 = 605\, nD_3^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}$ — коэффициент из уравнения Ильковича (D_3 — коэффициент диффузии комплексных ионов металла в водном растворе, см²/сек.; m — масса амальгамы, вытекающая из капилляра, мг/сек.; τ — период капания амальгамы, секунды; n — число электронов, принимающих участие в электродном процессе, на один ион металла).

2. Уравнение для скорости образования простых ионов из комплексных ионов вблизи поверхности электрода. Эта скорость при стационарном процессе равна разности скоростей диссоциации и образования комплексных ионов по уравнению (1):

$$i = v_1 - v_2 = k_1 c_3^0 - k_2 c_1^0 c_2^q, \tag{6}$$

где k_1 и k_2 — константы скорости процесса диссоциации и образования комплексных ионов.

Концентрация c_2 ионов комплексообразующего вещества предполагается в большом избытке (в 100 и более раз) по сравнению с концентрацией c_3 комплексных ионов металла. Поэтому концентрацию комплексообразующего вещества вблизи поверхности электрода можно считать равной концентрации этого вещества во всей массе раствора $c_2^0 = c_2$.

3. Уравнение для числа атомов металла, уводимых процессом диффузии от поверхности электрода в глубь амальгамы в 1 сек.:

$$i = k_4 (c_4^0 - c_4), \tag{7}$$

где $k_4 = 605 nD_4^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}$ — коэффициент пропорциональности из уравнения Ильковича (D_4 — коэффициент диффузии атомов металла в амальгаме).

При достижении предельного (катодного) тока ($i = I_k$) концентрация простых ионов металла вблизи поверхности электрода сделается равной (практически) нулю ($c_1^0 = 0$), а концентрация комплексных ионов металла вблизи поверхности электрода будет иметь при этом некоторое конечное значение ($c_3^0 = \bar{c}_3^0$) из-за медленности процесса диссоциации комплексных ионов на простые ионы вблизи поверхности электрода.

Для предельного тока вместо уравнений (5) и (6) получим

$$I_k = k_3 (c_3 - \bar{c}_3^0) \tag{8}$$

и

$$I_k = k_1 \bar{c}_3^0. \tag{9}$$

Исключая из этих двух уравнений величину $\bar{c}_3^0$, получим уравнение, дающее зависимость между предельным током и концентрацией комплексных ионов в растворе в том случае, если наряду с замедленной диффузией имеет место также замедленная диссоциация и образование комплексных ионов:

$$I_k = \frac{k_1}{k_1 + k_3} k_3 c_3 = k_3'' c_3 \tag{10}$$

Подставляя значение c_3 из (10) в (5), получим

$$c_3^0 = \frac{k_1 + k_3}{k_1 k_3} I_k - \frac{1}{k_3} i. \tag{11}$$

Подставляя значение c_3^0 из (11) в (6), получим искомую величину c_1^0:

$$c_1^0 = \frac{k_1 + k_3}{k_2 k_3 c_2^q} (I_k - i). \tag{12}$$

Чтобы получить выражение для величины c_4^0, примем во внимание, что при достижении анодного предельного тока величина c_4^0 обращается в нуль ($c_4^0 = 0$), и тогда вместо уравнения (7) получим

$$k_4 c_4 = I_a \tag{13}$$

где I_a — анодный предельный ток).

Подставляя это значение $k_4 c_4$ в уравнение (7), получим искомое выражение для c_4^0:

$$c_4^0 = \frac{I_a + i}{k_4}. \tag{14}$$

Подставляя эти значения c_1^0 и c_4^0 из уравнений (12) и (14) в уравнение (4) для электродного потенциала, получим уравнение анодно-катодной волны для амальгамы металла в растворе его ионов при наличии замедленной диссоциации комплексов наряду с замедленной диффузией ионов:

$$\varphi = \varphi^0 + b \lg \frac{k_1 + k_3}{k_2} - qb \lg c_2 + b \lg \frac{k_4}{k_3} + b \lg \frac{f_1^0}{f_4^0} - b \lg \frac{i - I_a}{I_к - i}. \tag{15}$$

Потенциал полуволны этой анодно-катодной волны найдем из условия

$$i = {}^1/_2 (I_к - I_a).$$

При этом

$$\lg \frac{I_a + i}{I_к - i} = \lg 1 = 0$$

и

$$\varphi_{1/2} = \varphi^0 + b \lg \frac{k_1 + k_3}{k_2} + b \lg \frac{k_4}{k_3} - qb \lg c_2 + b \lg \frac{f_1^0}{f_4^0}. \tag{16}$$

Из (15) и (16) получаем

$$\varphi = \varphi_{1/2} - b \lg \frac{I_a + i}{I_к - i}. \tag{17}$$

Для катодной волны ионов металла при выделении их на ртутном капельном электроде ($I_a = 0$) получаем вместо (17) выражение:

$$\varphi_к = \varphi_{1/2} - b \lg \frac{i}{I_к - i} \tag{18}$$

и для анодной волны амальгамы металла на капельном амальгамном электроде, погруженном в раствор индиферентного электролита и комплексообразующего вещества получим ($I_к = 0$, i отрицательно),

$$\varphi_а = \varphi_{1/2} + b \lg \frac{i}{I_а - i}. \tag{19}$$

Из уравнений (18) и (19) следует, что при наличии замедленной диссоциации комплексов 1) потенциалы полуволн анодной и катодной волны равны между собой и определяются уравнением (16); 2) угловые коэффициенты анодной и катодной волн равны между собой и равны теоретическому значению для концентрационной поляризации:

$$b = \frac{2{,}3RT}{nF} = \frac{0{,}05916}{n} \quad (\text{при } 25^\circ \text{C}). \tag{20}$$

Уравнение для анодно-катодной волны при наличии обратимого электродного процесса, т. е. при наличии только одной концентрационной поляризации, связанной с замедленной диффузией ионов, получим, если в уравнениях (15) или (16) будем считать k_1 и k_2 большими величинами (значительно большими, чем k_3). Это будет означать, что диссоциация и образование комплекса протекают очень быстро, и поэтому эта стадия электродного процесса практически не оказывает влияния на кинетику электродного процесса. При этом условии величиной k_3 как слагаемым по сравнению с k_1 в числителе выражения $\frac{k_1 + k_3}{k_2}$ можно пренебречь, и тогда получим

$$\frac{k_1 + k_3}{k_2} \approx \frac{k_1}{k_2} = k_{дис} = \frac{k_а}{k_f}; \tag{21}$$

$$k_а = \frac{a_1 a_2^q}{a_3} = \frac{c_1 c_2^q}{c_3} \cdot \frac{f_1 f_2^q}{f_3};$$
$$k_{дис} = \frac{c_1 c_2^q}{c_3}; \quad k_f = \frac{f_1 f_2^q}{f_3}. \tag{22}$$

$k_а$ — константа диссоциации комплексного иона, выраженная через активности ионов; $k_{дис}$ — константа диссоциации комплексного иона, выраженная через концентрации ионов; a_i — активность ионов i-го сорта.

Подставляя выражение (21) в (16), получим для потенциала полуволны обратимой анодно-катодной волны

$$\varphi_{1/2\ обр} = \varphi^0 + b \lg k_{дис} - qb \lg c_2 + b \lg \frac{k_4}{k_3} + b \lg \frac{f_1^0}{f_4^0} \tag{23}$$

и

$$\varphi_{обр} = \varphi_{1/2\ обр} - b \lg \frac{I_а + i}{I_к - i}. \tag{24}$$

Вместо (10) получим (при условии $k_1 + k_3 \approx k_1$)

$$I_{к,\ обр} = k_3 c_3. \tag{25}$$

Из уравнений (23) и (24) следует, что для обратимой волны, т. е. при наличии концентрационной поляризации, связанной только с замедленной диффузией ионов из раствора, потенциалы полуволн анодной и катодной волн равны между собой; угловые коэффициенты обеих волн равны между собой и равны теоретическому значению из уравнения (20).

Таким образом, по внешнему виду (взаимное расположение, форма волны) анодные и катодные волны при наличии замедленной диссоциации ничем не отличаются от анодных и катодных волн при наличии только одной концентрационной поляризации. Такой вывод не является неожиданностью, так как замедленная диссоциация комплексов приводит только к дополнительной концентрационной поляризации, связанной с замедленной подачей простых ионов металла к поверхности электрода. Собственно же электродный процесс и при наличии замедленной диссоциации комплексов остается по существу обратимым. Однако наличие замедленной диссоциации комплексов оказывает влияние как на высоту катодной волны, так и на потенциалы полуволн обеих волн.

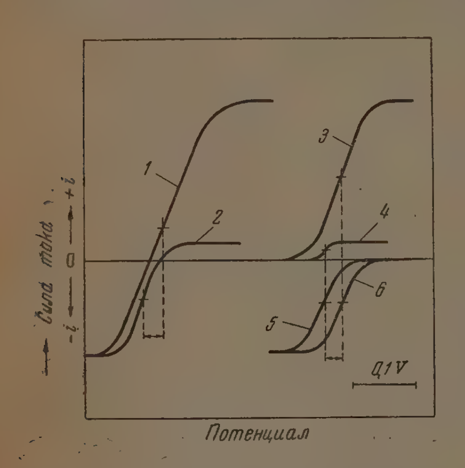


Рис. 1. Теоретический вид анодно-катодной, анодной и катодной волн в случае чисто диффузионного процесса (кривые *1*, *3* и *5*) и при наличии замедленной диссоциации комплексов (кривые *2*, *4* и *6*); $\alpha = \frac{k_1 + k_3}{k_1} = 10$; $n = 2$

Действительно, вычитая (23) из (16), получим смещение потенциала полуволны анодно-катодной (или анодной, или катодной) волны при наличии замедленной диссоциации комплексов

$$\Delta\varphi_{1/2\ \text{дис—обр.}} = \varphi_{1/2\ \text{дис}} - \varphi_{1/2\ \text{обр}} = b \lg \frac{k_1 + k_3}{k_1} = b \lg \alpha. \qquad (26)$$

А деля (10) на (25), получим, во сколько раз уменьшилась высота волны при наличии замедленной диссоциации комплексов:

$$\frac{I_{\text{к,дис}}}{I_{\text{к,обр}}} = \frac{k_3'}{k_3} = \frac{k_1}{k_1 + k_3} = \frac{1}{\alpha}, \qquad (27)$$

где $= \alpha \frac{k_1 + k_3}{k_1}$. Так, например, если $\alpha = 10$ (т. е. $k_1 = {}^1/_9 k_3$), то $I_{\text{к,дис}} = {}^1/_{10} I_{\text{к,обр}}$ и $\Delta\varphi_{1/2\ \text{дис—обр}} = \frac{0{,}0591}{n}$; если $\alpha = 100$ (т. е. $k_1 = {}^1/_{99} k_3$), то $I_{\text{к,дис}} = {}^1/_{100} I_{\text{к,обр}}$ и $\Delta\varphi_{1/2\ \text{дис—обр}} = \frac{0{,}118}{n} V$.

Первый пример для $\alpha = \frac{k_1 + k_3}{k_1} = 10$ изображен схематически на рис. 1. На этом рисунке кривые *1* и *2* изображают анодно-катодные волны, кривые *3* и *4* — катодные волны и кривые *5* и *6* — анодные волны, соответственно для обратимого процесса (*1*, *3*, *5*) и при наличии замедленной диссоциации комплекса (*2*, *4*, *6*). Из рис. 1 видно, что при указанном условии ($\alpha = 10$) высота катодной волны при наличии замедленной диссоциации комплекса должна уменьшиться в 10 раз по сравнению с высотой обратимой катодной волны, а высота анодной волны остается без изменения. По-

тенциалы полуволны во всех случаях, изображенных на рис. 1, должны сместиться на 0,03 V (при $n = 2$) в положительную сторону.

Из уравнения (10) следует, что не всегда высота волны определяется только коэффициентом диффузии в соответствии с уравнением Ильковича [см. уравнение (25)]. Поэтому не всегда из высоты катодной волны можно с полной уверенностью вычислять коэффициент диффузии. Это можно делать только в том случае, если есть уверенность, что единственной замедленной стадией является процесс диффузии ионов из раствора к поверхности электрода.

Возникает вопрос: как же все-таки отличить обратимую полярографическую волну от волны с замедленной диссоциацией комплексов?

Можно предложить, по крайней мере, два способа для различения этих двух типов волн.

1-й способ. Определение численного значения константы диффузионного тока. Для большинства простых ионов коэффициенты диффузии равны около $1{,}0 \cdot 10^{-5}$ см²/сек., и, следовательно, константа диффузионного тока равна $\sim k_D = 605\, nD_1^{1/2} \approx 2n$. При образовании комплексных ионов константа диффузионного тока k_D обычно немного (не более чем в 1,5—2,0 раза) уменьшается из-за уменьшения коэффициента диффузии.

Если же константа диффузионного тока оказывается во много раз меньше нормальной величины $2n$, при теоретической величине углового коэффициента $0{,}0591/n$ и при условии совпадения потенциалов полуволн анодной и катодной волны, то имеется большое основание предполагать в этом случае замедленную диссоциацию комплексов. В работах по полярографии неоднократно встречаются указания на появление таких ненормально маленьких волн. Возможно, что их появление связано именно с замедленной диссоциацией комплексов. В частности, мы наблюдали в растворе четырехвалентного олова в 1 N соляной кислоты появление маленькой волны наряду с нормальной волной, соответствующей электродному процессу $Sn^{2+} + 2e \rightarrow Sn$. Очень вероятно, что первая маленькая волна связана с электродным процессом

$$SnCl_6^{2-} \rightleftarrows SnCl_4 + 2Cl^-,$$

$$SnCl_4 + 2e \rightarrow SnCl_4^{2-},$$

причем первая стадия диссоциации комплекса $SnCl_6^{2-}$ протекает замедленно.

2-й способ. Температурный коэффициент высоты волны. Известно, что коэффициент диффузии сравнительно слабо увеличивается с ростом температуры — приблизительно на 2,0—2,5% на 1°. Поэтому высота диффузионного тока, которая пропорциональна корню квадратному из коэффициента диффузии, увеличивается приблизительно на 1,0—1,5% на 1°. Но константа скорости химического процесса зависит от температуры гораздо сильнее и увеличивается приблизительно на 10% на 1°. Поэтому, если высота катодной волны при какой-то температуре ненормально мала и с ростом температуры быстро увеличивается, то это служит убедительным подтверждением предположения о замедленной диссоциации комплексов как стадии, лимитирующей скорость электродного процесса.

Заметим при этом, что по мере увеличения константы скорости k_1 диссоциации комплекса отношение $\frac{k_1}{k_1+k_3}$ будет стремиться к единице, а высота волны согласно уравнению (10) — к высоте нормальной диффузионной волны [см. уравнение (25)]. Поэтому, начиная с некоторой достаточно высокой температуры, высота волны и ее температурный коэффициент должны достигнуть нормального значения для обратимых волн.

Если из опыта известна высота катодной волны при замедленной диссоциации комплекса и из каких-либо соображений можно оценить «нормальную» высоту обратимой волны (в случае одной только концентрацион-

ной поляризации), то из уравнения (27) можно вычислить величину α, а затем и константу скорости k_1 диссоциации комплекса:

$$k_1 = \frac{k_3}{\alpha - 1}, \tag{28}$$

где $k_3 = 605\, nD_3^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}$. Коэффициент диффузии можно определить, например, каким-либо оптическим или другим методом.

Заметим еще, что определение константы диссоциации комплекса из уравнения (16) может давать правильные результаты, если вместо величины k_3 подставлять величину $k_3' = \frac{k_1 k_3}{k_1 + k_3} = \frac{I_k}{c_3}$. Действительно, из уравнения (16) видно, что

$$\frac{k_1 + k_3}{k_2} \frac{k_4}{k_3} \frac{k_1}{k_1} = \frac{k_1}{k_2} \frac{k_4}{k_3'} = k_{\text{дис}} \frac{k_4}{k_3'}$$

и, следовательно,

$$b \lg \frac{k_1 + k_3}{k_2} + b \lg \frac{k_4}{k_3} = b \lg k_{\text{дис}} + b \lg \frac{k_4}{k_3'} \tag{29}$$

Таким образом, из уравнения (16), так же как и из уравнения (25), можно получить правильное значение константы диссоциации комплекса $k_{\text{дис}}$, пользуясь известным графическим методом.

В заключение этого параграфа сделаем примерную оценку минимальной величины константы скорости k_1 диссоциации комплексных ионов, при которой замедленная диссоциация будет оказывать влияние на высоту волны и потенциал полуволны.

Найдем, например, каково должно быть численное значение этой константы k_1, чтобы высота волны уменьшилась в два раза по сравнению с нормальной диффузионной волной при наличии концентрационной поляризации только из-за замедленной диффузии комплексных ионов к поверхности электрода. Из уравнения (10) видно, что для этого $\frac{k_1}{k_1 + k_3} = \frac{1}{2}$, т. е. $k_1 = k_3$. Но k_3 — это коэффициент Ильковича в уравнении диффузионной волны $k_3 = 605\, nD^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}$.

Величину $605\, nD^{1/2} = k_D$ (константа диффузионного тока) можно принять равной ~ 4, если силу тока выражать в микроамперах, концентрацию в миллимолях на литр, а коэффициент диффузии в см$^2\cdot$сек.$^{-1}$. Величину $m^{2/3}\tau^{1/6}$ (характеристика капилляра) примем равной 2 (для разных капилляров эта величина колеблется обычно от 1 до 4). Тогда $k_1 = k_3 = 8$ μA·л·ммоль$^{-1}$; а в обычной кинетической размерности (сек.$^{-1}$) константа k_1 скорости диссоциации комплекса (реакция первого порядка) будет очевидно равна

$$k_1 = k_3 \frac{10^{-3}}{96500} = k_3 \cdot 1{,}037 \cdot 10^{-8} = 8{,}3 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}.$$

Если константа диссоциации больше этой величины, то скорость процесса диссоциации не будет оказывать влияния на диффузионную волну. Если константа диссоциации комплекса будет значительно меньше этого значения, то высота волны может так сильно уменьшиться, что при работе с обычными в полярографии концентрацией ионов в растворе и чувствительностью гальванометра можно придти к ошибочному заключению, что данный комплексный ион вообще не способен выделяться на ртутном капельном электроде.

Учет диффузии простых ионов

При выводе уравнения (15) анодно-катодной волны с замедленной диссоциацией комплексов мы пренебрегали диффузией простых ионов металла из глубины раствора к поверхности электрода, считая их концентрацию малой. Однако, как будет нами показано ниже, в некоторых случаях диффузия простых ионов может оказывать влияние на результаты расчета.

Для того чтобы учесть диффузию простых ионов, мы должны вместо уравнений (5), (6) и (7) написать

$$i = k_3(c_3 - c_3^0) + k_5(c_1 - c_1^0); \quad (30)$$

$$i = k_1 c_3^0 - k_2 c_1^0 c_2^q + k_5(c_1 - c_1^0); \quad (31)$$

$$i = k_4(c_4^0 - c_4), \quad (32)$$

где c_1 и c_1^0 — концентрации простых ионов металла внутри раствора и вблизи поверхности электрода; $k_5 = 605\ nD_1^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}$ — коэффициент пропорциональности из уравнения Ильковича; D_1 — коэффициент диффузии простых ионов металла в растворе.

При достижении предельного катодного тока ($i = I_k$ и $c_1^0 = 0$) вместо (30) и (31) получим

$$I_k = k_3 c_3 - k_3 \bar{c}_3^0 + k_5 c_1, \quad (33)$$

$$I_k = k_1 \bar{c}_3^0 + k_5 c_1. \quad (34)$$

Исключая из этой системы уравнений величину $\bar{c}_3^0$, получим выражение для предельного катодного тока

$$I_к = \frac{k_1}{k_1 + k_3} k_3 c_3 + k_5 c_1 = k_3' c_3 + k_5 c_1. \quad (35)$$

Уравнение (35) отличается от (10) добавочным слагаемым $k_5 c_1$. Если концентрация c_1 простых ионов металла мала, то вторым слагаемым можно пренебречь, и уравнение (35) переходит в (10). Подставляя значение $k_5 c_1$ из уравнения (35) в (30) и (31) и исключая из этой системы уравнений величину c_3^0, получим искомое выражение для c_1^0

$$c_1^0 = \frac{(k_1 + k_3)(I_н - i)}{k_5(k_1 + k_3) + k_2 k_3 c_2^q}. \quad (36)$$

Для c_4^0 остается прежнее выражение [см. уравнение (14)].

Подставляя эти значения c_1^0 и c_4^0 в выражение для электродного потенциала (4), получим следующее выражение для потенциала полуволны анодно-катодной волны при наличии замедленной диссоциации комплексов и при учете диффузии простых ионов

$$\varphi_{1/2} = \varphi^{\dagger} + b \lg \frac{k_1 + k_3}{k_2} + b \lg \frac{k^4}{k_3} - \\ - qb \lg c_2 + b \lg \frac{f_1^0}{f_4^0} - b \lg \left[1 + \frac{k_5(k_1 + k_3)}{k_2 k_3 c_2^q}\right]. \quad (37)$$

Выражение (37) с учетом диффузии простых ионов металла отличается от выражения (16) без учета диффузии простых ионов металла только дополнительным слагаемым:

$$b \lg \left[1 + \frac{k_5(k_1 + k_3)}{k_2 k_3 c_2^q}\right]. \quad (38)$$

Это слагаемое обращается практически в нуль, если второй член выражения под логарифмом будет равен или меньше 0,01. Умножив числитель и знаменатель второго члена на k_1, можно представить его в виде:

$$k_{дис} \frac{k_1 + k_3}{k_1} \frac{k_5}{k_3} \frac{1}{c_2^q}. \quad (39)$$

Сделаем оценку величин, входящих в это выражение. Пусть константа диссоциации комплекса $k_{\text{дис}} = \frac{k_1}{k_2} = 10^{-6}$; $\frac{k_5}{k_3} = 1$; $\frac{k_1 + k_3}{k_1} = 10$; $c_2 = 1$; $q = 4$. Тогда этот член равен 10^{-5} и им можно пренебречь. Значит, в этом случае диффузию простых ионов можно не учитывать. Если же считать $c_2 = 0{,}01$, то $\frac{1}{c_2^q} = 10^8$, и численное значение выражения (39) становится равным 1000. Следовательно, при малых концентрациях комплексообразующего вещества влияние диффузии простых ионов может оказаться весьма значительным. Это всегда нужно иметь в виду при графическом определении состава комплекса (числа q) и константы диссоциации комплекса ($k_{\text{дис}}$) из графика в координатах $\varphi_{1/2}$ и $\lg c_2$ (или $\lg a_2$). При малых концентрациях комплексообразующего вещества всегда можно ожидать искажения кривой на графике из-за влияния диффузии простых ионов металла.

Из уравнений (35) и (22), а также из условия $c_1 + c_3 = c_{\text{м}}$ ($c_{\text{м}}$ — общая концентрация ионов металла в растворе) видно, что при малых концентрациях c_2 комплексообразующего вещества концентрация c_1 простых ионов увеличивается, а концентрация c_3 комплексных ионов соответственно уменьшается.

При замедленной диссоциации комплексов коэффициент $k_3' = \frac{k_1 k_3}{k_2 + k_3}$ может быть значительно меньше диффузионного коэффициента k_5 простых ионов. В этом случае при малых концентрациях комплексообразующего вещества можно ожидать заметного увеличения высоты волны из-за влияния диффузии простых ионов (рис. 2, кривые *1* и *2*). При этом в растворе должен, конечно, присутствовать наряду с комплексообразующим веществом еще индиферентный электролит в достаточной концентрации, чтобы избежать появления миграционного тока при малых концентрациях комплексообразующего вещества.

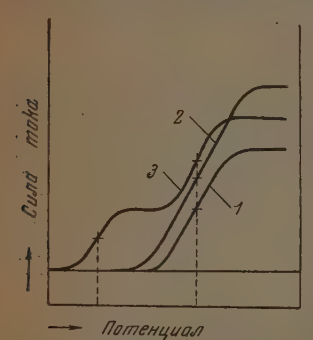


Рис. 2. Кривая *1* — диффузия простых ионов металла не играет роли [формула (10)]; кривая *2* — разряд комплексных ионов происходит через стадию простых ионов при условии замедленной диссоциации комплексов [формула (35)]; кривая *3* — разряд простых и комплексных ионов происходит непосредственно на ртутном электроде

Заметим еще, что если разряд комплексных ионов протекает через стадию простых ионов, то участие простых ионов в диффузии (при малых концентрациях комплексообразующего вещества) может вызвать только изменение высоты волны. Если же комплексные ионы разряжаются непосредственно, то заметная диффузия простых ионов может привести к появлению второй волны перед волной комплексных ионов (рис. 2, кривая *3*), так как при этом на электроде будут разряжаться, очевидно, два сорта ионов (простые и комплексные). Этот опытный факт может быть использован для выяснения механизма разряда комплексных ионов на электроде.

В заключение выражаю благодарность проф. О. А. Есину за ряд полезных советов при обсуждении результатов настоящей статьи.

Выводы

1. Выведено выражение для анодно-катодной волны амальгамного капельного электрода в растворе комплексных ионов этого металла при условии замедленной диссоциации и образования этих комплексов и при условии протекания электродного процесса через стадию простых ионов.

2. Показано, что при наличии замедленной диссоциации образования комплексных ионов металла потенциалы полуволн анодной и катодной волн совпадают между собой, а угловые коэффициенты обеих волн равны теоретическому значению $0{,}059/n$. Однако при этом высота катодной

волны ионов металла (на ртутном капельном электроде) должна быть значительно меньше, а потенциалы полуволн обеих волн должны быть смещены в сторону положительных потенциалов по сравнению с обратимыми волнами, когда поляризация вызвана только замедленной диффузией ионов к поверхности электрода.

3. Указаны два способа, при помощи которых можно отличить чисто диффузионную волну от волны, на которую оказывает влияние замедленная диссоциация комплексов.

4. Сделана численная оценка минимальной величины константы скорости процесса диссоциации комплексных ионов, при которой необходимо учитывать скорость процесса диссоциации комплексов наряду со скоростью диффузии комплексных ионов.

5. Выведено выражение для анодно-катодной волны при условии замедленной диссоциации комплексов и при учете диффузии простых ионов.

6. Показано, что при определенном численном значении величин и в особенности при малой концентрации комплексообразующего вещества диффузия простых ионов может оказывать заметное влияние на высоту катодной волны и на потенциал полуволны.

7. Обсужден вопрос об осложнениях, которые могут возникнуть из-за замедленной диссоциации комплексов и диффузии простых ионов металла при вычислении коэффициентов диффузии или состава комплексов и константы диссоциации комплексных ионов металла в растворе.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького
Свердловск

Поступила
8. VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Стромберг, Докторская диссертация, Свердловск, УПИ, 1951.
2. О. А. Есин, Журн. физ. химии, 17, 159, 1943; М. А. Лошкарев, О. А. Есин и В. Сотникова, Журн. общ. химии, 9, 1412, 1939; О. А. Есин и М. А. Лошкарев, Журн. физ. химии, 13, 794, 1939.
3. И. Кольтгоф и Д. Лингейн, Полярография, Госхимиздат, Москва, 1948.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ МЕЖДУ АЦЕТАТОМ РТУТИ И СЕРОВОДОРОДОМ

М. Ф. Канунников

Реакции между газообразными и твердыми веществами довольно широко распространены среди промышленных процессов. Они лежат в основе таких процессов, как получение металлов из руд, улавливание газов твердыми поглотителями и т. п. Кинетика обменных топохимических реакций изучалась в ряде работ [1—8]. Следует считать установленным, что они протекают через адсорбционные стадии, а скорость их зависит от величины реакционной зоны [1, 4, 9].

Повидимому, в топокинетике следует учитывать влияние на процесс химического превращения продуктов реакции и примесей в различных агрегатных состояниях. Однако, известно мало работ по изучению их влияния на скорость топореакций обмена. Е. П. Ожиговым [5] обнаружено, что скорость реакции ацетата ртути с сероводородом ускоряется добавками твердого продукта, но тормозится парами уксусной кислоты. Подобные эффекты известны и для других реакций [10, 6].

В настоящей работе изучено влияние добавок твердого сульфида ртути и металлического палладия, водорода, паров воды и бензола на скорость реакции ацетата ртути с сероводородом. Мы избрали эту реакцию потому, что она является типичной обменной топохимической реакцией, протекающей при комнатной температуре строго по стехиометрическому уравнению. Эта реакция необратима. Ацетат и сульфид ртути являются безводными негигроскопическими солями.

Методика исследования

Опыты производились в установке, схема которой приведена на рис. 1. 100 мг порошка ацетата ртути помещалось в чашечку *1*. Сосуды *2* и *3* откачивались вакуумным насосом до $5\cdot10^{-3}$ мм рт. ст. В эвакуированный сосуд *2* впускался сероводород из сосуда *4*, в котором он сушился в течение суток над фосфорным ангидридом *13*. Для проведения реакции через кран *5* газ вводился в сосуд *3* до давления 200 мм рт. ст. Впуск газа производился за 2—3 сек. Газовый удар смягчался приспособлением *6*. Оно представляло собой трубочку в 4 мм в диаметре с отверстиями, направленными в сторону стенки реакционного сосуда *3*.

Время протекания опыта отсчитывалось с момента первого толчка столбика ртути в манометре *7*. Скорость реакции рассчитывалась по весу твердых веществ. Взвешивание во всех случаях производилось в вакууме ($5\cdot10^{-3}$ мм рт. ст.) градуированной кварцевой спиралью с точностью до $1\cdot10^{-5}$ г. Для увеличения точности отсчета растяжения спирали, изображение последней вместе со шкалой *14* увеличивалось в 10 раз при помощи проекционного фонаря *15* на экране *17*.

Смешивание добавок с реагирующими веществами производилось следующими способами:

а) Порошок палладия перемешивался в чашечке *1* с мелкокристаллическим ацетатом ртути стеклянной иглой, а крупные кристаллы засыпались порошком палладия (25 мг палладия на 100 мг ацетата ртути). В опытах без добавок мелкокристаллический ацетат ртути аналогично перемеши-

вался стеклянной иглой для того, чтобы получить сравниваемые результаты по отношению к опытам с добавками.

б) Водород с сероводородом смешивался в отдельном газометре. Полученная смесь с 5% водорода перепускалась в баллон *4*. Согласно газовому анализу водорода в смеси всегда содержалось 5% по объему. В опытах с водородом ацетат ртути в чашечке *1* предварительно в течение 10 мин. выдерживался в атмосфере водорода (10 мм рт. ст.). Для проведения опыта сероводород впускался не в вакуум ($5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.), а в атмосферу водорода.

в) Смешивание паров воды и других жидкостей производилось следующим путем. Через испаритель *18* пары подавались в сосуд *2* и *3* до давления 10 мм рт. ст., затем сухой сероводород через кран *19* перепускался в сосуд *2* со скоростью 30 л/час до давления 200 мм рт. ст. Опыты проведены при давлении 200 мм рт. ст. и температуре 22° С. Температура в воздушном термостате поддерживалась толуоловым терморегулятором *9*, нагревателем *10* и механической мешалкой *11* (*20* — термометр).

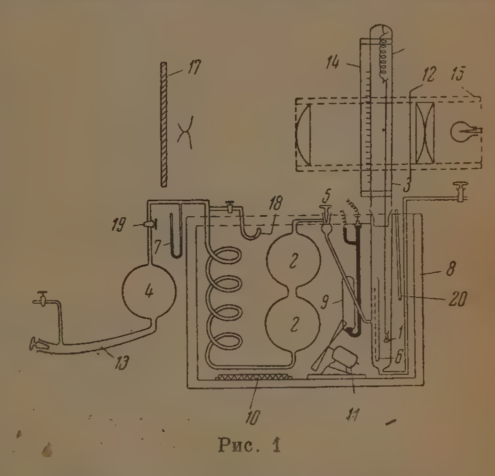


Рис. 1

Все работы проводились при красном свете в стандартных условиях. Во время проведения опытов между проекционным фонарем и реакционным сосудом *3* ставился светофильтр из желто-красного стекла. До опыта все препараты сохранялись в темноте.

Сероводород получали гидролизом свежеприготовленного сульфида алюминия [11]. Водород получали электролизом 30%-ного раствора едкого натра [11]. Ацетат ртути представлял собой мелкокристаллический порошок или крупные кристаллы, полученные повторной кристаллизацией из чистого реактивного препарата. Анализ на чистоту показал, что ацетата ртути в препарате содержится 99,98%.

Палладий был взят готовый, химически чистый. Сульфид ртути представлял собой порошок — продукт топохимической реакции между нашим ацетатом ртути и сероводородом, проведенной без добавок на нашей опытной установке.

Для каждого опыта в отдельности реакционные чашечки готовились отдельно. Все они были одинаковых размеров. Отдельные опыты показали, что в условиях проведения опытов ацетат, сульфид ртути не вступали в химическую реакцию с изученными газообразными и парообразными добавками.

Экспериментальные данные и обсуждение результатов

На рис. 2—6 приведены кривые, показывающие изменение скорости реакции во времени по экспериментальным данным.

Как видно из рис. 2 и 3, скорость реакции за первые 20 сек. в 2,3 раза выше в присутствии металлического палладия (*II*) для мелкокристаллического ацетата ртути (рис. 2) и в 1,68 раза — для крупнокристаллического (рис. 3) по отношению скорости реакции без добавок (*I*). В последующее время скорость реакции мало изменяется от действия добавок. Последний факт находится в соответствии с действием добавок в топохимических

реакциях. Общеизвестно, что многие добавки оказывают влияние на течение реакции главным образом в контакте с твердым реагирующим веществом.

Добавки порошка сульфида ртути (рис. 4, кривая *II*) приводят к ускорению реакции в начальной стадии (до максимума), но гораздо в меньшей степени, чем это найдено для добавок палладия. Однако мы не имеем воз-

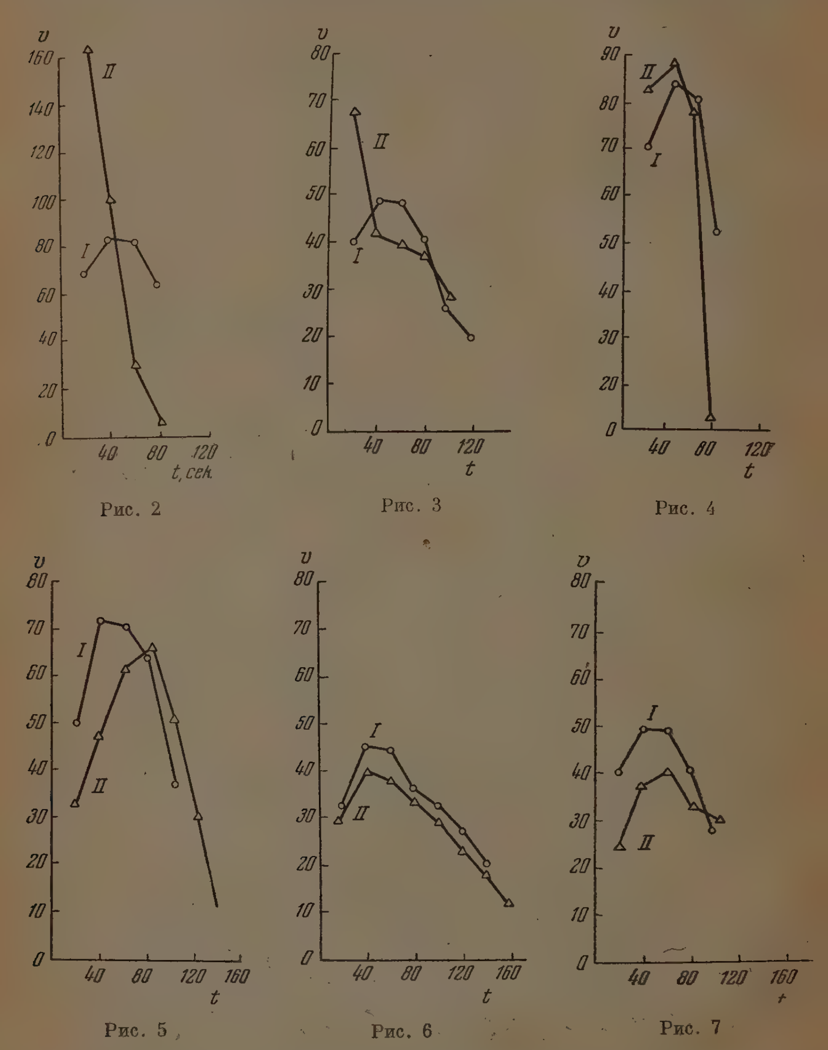


Рис. 2 Рис. 3 Рис. 4

Рис. 5 Рис. 6 Рис. 7

можности проводить количественное сравнение действия добавок палладия и сульфида ртути, так как степень раздробленности их была неизвестной.

Как показывают наши опыты, сероводород, аналогично водороду, имеет повышенную химическую активность в присутствии палладия.

Мы высказываем предположение, что сероводород на поверхности палладия и сульфида ртути подвергается диссоциации. При этом продукты диссо-

циации находятся в равновесии с молекулярным сероводородом. Это предположение дает возможность объяснить влияние добавок на скорость рассматриваемой нами реакции. Чтобы убедиться в существовании указанного равновесия, мы провели опыты в условиях, когда происходит его смещение.

Для этой цели мы провели опыты при двух условиях:

1) реакция между смесью сероводорода с 5% водорода и ацетатом ртути в присутствии палладия, насыщенного водородом;

2) реакция между сероводородом и ацетатом ртути в присутствии палладия. Последний предварительно выдерживался в течение 3 час. в атмосфере сероводорода.

Как показывает опыт, скорость реакции без добавок палладия (*I*) (с 5% водорода) выше, чем в присутствии палладия, насыщенного водородом (*II*) (рис. 5 с мелкими, рис. 6 с крупными кристаллами ацетата ртути).

Рис. 7 отображает результаты опытов по измерению скорости реакции между сероводородом и ацетатом ртути в присутствии палладия (*II*), предварительно выдержанного в атмосфере сероводорода. Из рис. 7 видно, что скорость реакции без добавок палладия (*I*) гораздо выше.

Отравление палладия сероводородом должно было бы вообще исключить действие палладия на реакцию. Однако его присутствие отражается на кинетике: скорость реакции понижается. Итак, скорость реакции уменьшается в присутствии добавок водорода и «отравленного» палладия, но увеличивается в присутствии палладия и сульфида ртути. Эти факты, как нам кажется, подтверждают высказанное нами предположение о диссоциации сероводорода.

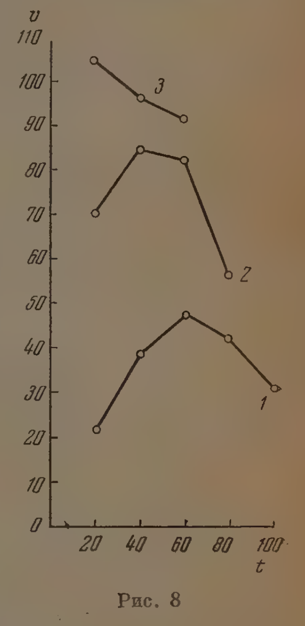


Рис. 8

Чтобы иметь возможность сравнивать скорость реакции без добавок со скоростью реакции в присутствии добавок паров посторонних веществ, мы провели опыты в следующих условиях. Мы измерили скорость реакции в присутствии паров бензола и паров воды, причем они предварительно в сосуде 2 примешивались к сероводороду. Полученная смесь впускалась в реакционный сосуд с вакуумом, равным $5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.

На рис. 8 представлены результаты опытов: 1) в присутствии паров воды, 2) без добавок, 3) в присутствии паров бензола.

Интересно, что скорость реакции в присутствии паров бензола гораздо выше, чем без добавок, а пары воды тормозят реакцию. Отсюда следует, что пары бензола играют роль катализатора, а между тем в условиях опыта бензол не вступает в реакцию ни с сероводородом, ни с ацетатом ртути.

Повидимому, отпадает предположение о том, что действие добавок паров зависит от соотношения адсорбции паров и сероводорода на твердом реагенте или от капиллярной конденсации в порах твердого продукта реакции. Как в первом, так и во втором случае максимальная скорость реакции не должна была бы превышать скорости реакции без добавок. Однако, приведенные опыты вполне объяснимы, если полагать, что адсорбированные пары жидкостей в реакционной зоне создают среду, в которой протекает реакция.

Этот взгляд не является новым. Л. К. Лепинь [12] обосновала мнение, что в адсорбционном слое применимы закон действующих масс и правило фаз.

Если принять это мнение за основу рассуждений, что вполне приемлемо, то мы должны учесть как многочисленные работы Н. А. Меншуткина [13] по влиянию растворителя на скорость реакций в растворах, так и многие другие работы в этой области исследования [14].

Представлением об идентичности свойств адсорбционного слоя в 3—4 молекулы толщиной и объемной жидкой фазы в своих работах пользовались Н. М. Чирков и В. И. Гольданский, [15].

Нельзя отрицать, что растворитель влияет на скорость и направление химического превращения веществ в растворах. В первом приближении, как правило, протеканию реакций с ионным механизмом способствуют растворители с большой диэлектрической постоянной, а реакций с радикальным механизмом — с малой.

Наши опыты показали, что в присутствии паров бензола скорость реакции несколько увеличивается по сравнению со скоростью реакции без добавок. Этот факт не противоречит высказанному нами ранее предположению, которое объясняло действие добавок палладия в присутствии водорода. Наше предположение и в этом случае можно положить в основу объяснения характера влияния парообразных веществ на скорость изученной нами реакции.

Радикальный механизм реакции определяет направление изменения скорости реакции в зависимости от свойств среды. Растворители с малой диэлектрической постоянной способствуют протеканию этой реакции за счет повышения стабильности активных промежуточных продуктов (радикалов). Повышение их стабильности приводит к увеличению их концентрации, а отсюда к ускорению реакции в присутствии такого растворителя.

Настоящая работа по изучению роли различного рода добавок в кинетике топохимических реакций показывает, что такого рода исследования дают дополнительную возможность познания механизма реакции.

В заключение приношу глубокую благодарность профессору Томского государственного университета А. П. Бунтину, ценными советами которого автор пользовался в работе.

Выводы

1. Изучено влияние добавок металлического палладия, сульфида ртути, водорода, паров воды и бензола на скорость топохимической реакции ацетата ртути с сероводородом.

2. Реакция ацетата ртути с сероводородом в вакууме при 200 мм рт. ст. приобретает ускорение в начальной стадии (до максимума) в присутствии добавок металлического палладия и сульфида ртути, но замедляется в присутствии добавок металлического палладия, насыщенного водородом или предварительно обработанного сероводородом.

3. Показано, что пары бензола ускоряют, а пары воды тормозят протекание реакции.

4. Для объяснения действия изученных добавок выдвинуто предположение о том, что в реакционной зоне возникает химическое равновесие между молекулярным сероводородом и активными промежуточными продуктами его каталитического распада (радикалами). Действие добавок металлического палладия, сульфида ртути и водорода сводится к смещению состояния равновесия, а парообразных — к изменению свойств среды, в которой протекает реакция.

Академия наук СССР
Башкирский филиал
Уфа

Поступила
12. VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. П. Бунтин, Докторская диссертация, Томск, 1941.
2. А. П. Бунтин и И. В. Новик, Тр. Томского гос. ун-та, **94**, 119, 1938.
3. Б. В. Ерофеев, Журн. физ. химии, **14**, 127, 1940; 9, 828, 1937; О. М. Тодес, **14**, 1224, 1940.
4. М. М. Павлюченко, Журн. физ. химии, **23**, 800, 1949, **23**, 809, 1949.
5. Е. П. Ожигов, Кандидатская диссертация, Томск, 1941.
6. О. А. Есин и П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, Металлургиздат, Москва—Свердловск, ч. I, 1950.
7. В. А. Ройтер и В. А. Радченко, Журн. физ. химии, **13**, 896, 1939.
8. С. З. Рогинский, Журн. физ. химии, **12**, 427, 1938.
9. В. Е. Гарнер, Успехи химии, 8, 1173, 1939.
10. О. Е. Есин и П. В. Гельд, Успехи химии, **18**, 658, 1948. Е. П. Татиевская и Г. И. Чуфаров, Журн. физ. химии, **10**, 747, 1937; **13**, 495, 1939.
11. Ю. В. Карякин, Чистые химические реактивы. ГОНТИ, Москва — Ленинград, 1947.
12. Л. К. Лепинь, Журн. физ. химии, **24**, 224, 1950.
13. Н. А. Меншуткин, ЖРФ-ХО, 19, 244, 1887; 22, 393, 1890.
14. Е. А. Мельвин-Хьюз, Кинетика реакций в растворах, ГОНТИ, Ленинград—Москва, 1938.
15. Н. М. Чирков и В. И. Гольданский, Проблемы кинетики и катализа,
16. Гетерогенный катализ. Изд-во АН СССР, Москва — Ленинград, 1949.

КВАЗИРАВНОВЕСНЫЕ ЭВТЕКТИКИ В СИСТЕМАХ ТИПА АНГИДРИД — АМИН

М. Х. Глузман, А. Л. Гершунс, Л. С. Палатник, Д. Е. Плоткина и Р. С. Мильнер

При изучении взаимодействия между твердыми органическими веществами мы столкнулись с необходимостью производить определение температур плавления эвтектик двухкомпонентных систем: ангидрид — амин и сульфохлорид — амин. Обычный метод определения температур плавления эвтектик путем наблюдения за кривыми охлаждения сплавов реагирующих компонентов A и B оказался для данной работы непригодным вследствие того, что при сплавлении компонентов образуются сложные по своему составу системы, содержащие помимо основных продуктов реакции (неполных амидов карбоновых и полных амидов сульфоновых кислот) также и вещества, образующиеся в результате дальнейших последовательных превращений (имиды карбоновых кислот и вода), и вещества, выделяющиеся в процессе реакции (хлористый водород).

Поэтому мы воспользовались наблюдением Д. Д. Саратовкина и П. А. Савинцева [1] над контактным плавлением кристаллических веществ и приспособили его для определения температур плавления эвтектик. Двое из нас [2] описали прибор, сконструированный для этой цели. Определение температуры плавления эвтектик $A + AB$ и $B + AB$ по этому методу требует гораздо меньше времени, чем по иным принятым в настоящее время способам, и несложно для экспериментального выполнения.

Метод заключается в том, что на металлическую пластинку, помещенную на обогреваемом металлическом столике, наносят в виде тонкого наплава одно вещество и сверху помещают кристаллик второго вещества. Плавление наблюдается через микроскоп или сильную лупу (увеличение 70—30). При этом заметим, что постепенное нагревание кристаллика одного вещества совместно с наплавом другого дает истинную температуру плавления эвтектик $A + AB$ и $B + AB$; приведение же в соприкосновение двух веществ A и B, нагретых раздельно, ведет к появлению жидкой фазы при температуре, лежащей ниже температуры плавления эвтектики на 10—30°.

В нижеследующей таблице собраны наблюдения над температурами плавления истинных эвтектик и температурами появления жидких фаз 19 двухкомпонентных органических систем при указанном импульсном способе контактирования.

Из таблицы видно, что при импульсном нагревании смеси ангидридов с аминами ($A + B$) плавятся ниже температур плавления соответствующих эвтектик $A + AB$ (ср. столбцы 8 и 9).

Как мы уже указывали, целью нашей работы было изучение взаимодействия между твердыми органическими веществами. Исследование мы проводили таким образом: исходные компоненты (амин и ангидрид или сульфохлорид) растирали и просеивали через сита с целью получения зерен диаметром порядка 0,02 см. Эквимолекулярные количества просеянных порошков тщательно смешивали и полученную однородную смесь помещали в пробирку диаметром 3—5 см, которую обогревали в термостате (регулировка температуры $\pm 0,5°$). Время от времени отбирались пробы, которые подвергались анализу на содержание образовавшейся в случае взаимодействия ангидридов с аминами N-ариламиновой кислоты, или на уменьшение содержания амина в той же реакции и реакции взаимодействия сульфохлоридов с аминами.

Во многих случаях до появления жидкой фазы реакция вовсе не проходила или проходила с весьма незначительным выходом. В точке же плавления $A + B$ наблюдался резкий скачок в выходе, часто сопровождаю-

A	Т. пл. A	B	Т. пл. B	AB	Т. пл. AB	Т. пл. A+B	Т. пл. A+AB	Выход при т. пл. A + B в %	Температурн. скачок, °C	Концентрация квазиравновесной эвтектики в %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Фталевый ангидрид	131	Антраниловая кислота	145	N - (2-карбоксифенол)- фталаминовая кислота	220	87	—	57	2—5	30
» »	131	Парааминобензойная кислота	185	N - (4-карбоксифенил) - фталаминовая кислота	286	110	—	66	4	40
β - Нафтиламин	110	Фталевый ангидрид	131	N - (2 - нафтил) - фталаминовая кислота	218	92	—	68	6	40
м - Нитроанилин	114	» »	131	N - (3 - нитрофенил) - фталаминовая кислота	246	82	—	81	25	45
Фталевый ангидрид	131	Паранитроанилин	148	N - (4 - нитрофенил) - фталаминовая кислота	268	93	124,7	85	6	46
Янтарный »	117	»	148	N - (4 - нитрофенил) - сукцинаминовая кислота	194	91	114	84	25	46
» »	117	Норсульфазол	197	N - сукцинил - норсульфазол	187	100	113,5	68	12	40,5
о - Нитроанилин	72	Янтарный ангидрид	117	N - (2 - нитрофенил) - сукцинаминовая кислота	131	54,5	66	50	—	33
м - Нитроанилин	113	» »	117	N - (3 - нитрофенил) - сукцинаминовая кислота	181	80,5	113	89	10	47
п - Хлоранилин	67	» »	117	N - (4 - хлорфенил) - сукцинаминовая кислота	170	51,5	—	90	25	47
п - Толуидин	43	» »	117	N - (п - толил) - сукцинаминовая кислота	175	17,5	37,5	47	—	32
α - Нафтиламин	47,5	» »	117	N - (1 - нафтил) - сукцинаминовая кислота	163	27	43	24	—	20
Янтарный ангидрид	117	Антраниловая кислота	145	N - (2 - карбоксифенил) - сукцинаминовая кислота	178	83	112	94	37	48,5
4 - Аминоантипирин	106	Янтарный ангидрид	117	N -сукцинил - 4 - аминантипирин	194	89	—	81	—	45
2 - Аминотиазол	90	» »	117	N - сукцинил - 2 - аминотиазол	270	65	—	87	—	46,5
Малеиновый ангидрид	52	Паранитроанилин	148	N - (4 - нитрофенил) - малеинаминовая кислота	207	42,5	51,8	96,8	32	48
α - Нафтиламин	47,5	Карбометоксисульфанилхлорид	115	Карбометоксисульфанил - α-нафтиламид	214	32	44,5	55	2	—
β - Нафтиламин	110	То же	115	Карбометоксисульфанил - β-нафтиламид	225	85	102	76	—	—
п - Толуидин	43	» »	115	Карбометоксисульфанил-паратолуидид	237	32	41	52	33	—

* Три последние системы представляют собою не бинарные, а более сложные системы, поскольку при взаимодействии сульфохлоридов с аминами имеет место выделение хлористого водорода. В связи с этим формулу (3) нельзя применять для расчета состава квазиравновесной эвтектики.

щийся заметным положительным тепловым эффектом. Так, например, антраниловая кислота и янтарный ангидрид ниже 83° образуют за 2 часа всего 30% *N*-(2-карбоксифенил)-сукцинаминовой кислоты, в то время как за 2—4 мин. при 83°, т. е. при температуре плавления $A + B$ наблюдается резкий температурный скачок до 120°, и выход сукцинаминовой кислоты повышается до 96%. Еще более наглядным примером может служить система паранитроанилин + малеиновый ангидрид. При 40° выход *N*-(4-нитрофенил)-малеинаминовой кислоты даже при четырехчасовом нагревании не превышает 8%, а при температуре плавления $A + B =$ = 42,5° выход в течение 2—4 мин. достигает 96,8%. При этом температура внутри смеси самопроизвольно подымается до 74,5°.

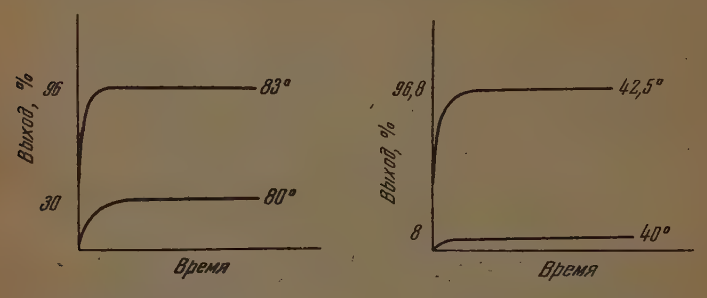


Рис. 1. Антраниловая кислота + + янтарный ангидрид

Рис. 2. Паранитроанилин + малеиновый ангидрид

В других случаях можно констатировать, что реакция разыгрывается при температурах заметно более низких, чем температура плавления $A + B$. Так, например, в системе фталевый ангидрид + β-нафтиламин температура плавления $A + B = 92°$, а уже при 45° наблюдается небольшой температурный скачок (на 4°) и получается 68% *N*-(β-нафтил)-фталаминовой кислоты.

Результаты опытов изображены в виде «кинетических» кривых, представляющих собою изотермы (рис. 1, 2 и 3), и кривых зависимости выхода от температуры (рис. 4).

Описанные выше эффекты, указывающие на появление жидкой фазы при более низких температурах, чем температура самой низкоплавкой эвтектики e_1 $(A + AB)$ в бинарных равновесных системах типа $A — AB — B$, были рассмотрены в работе одного из авторов настоящей статьи [3]. На основе представления о «квазиравновесных» состояниях реальных бинарных систем и проектирования на плоскость $T — X$ (температура— концентрации) различных температурных сечений поверхностей свободной энергии твердых и жидких стабильных и метастабильных фаз A, B, AB и их смесей, находящихся в устойчивом или относительном равновесии, в работе [3] построена диаграмма квазиравновесных состояний систем указанного типа. На рис. 5 она изображена пунктиром. На этом же рисунке сплошными линиями представлена обычная диаграмма равновесных состояний. Как видно из рис. 5, при соотношении компонентов, отвечающем концентрации $X = X_E$ «квазиравновесной эвтектики» $A + B$, исходная смесь может перейти полностью в жидкое состояние при температуре $T_E < T_{e_1}$ или $T_E < T_{e_2}$.

При нагревании смеси порошков компонентов A и B, взятых в соотношении, при котором концентрация X компонента A лежит, например, в пределах: $X_{e_1} < X < X_{e_2}$, можно ожидать, что «промежуточные» фазовые превращения в смеси будут соответствовать диаграмме квазиравновесных состояний при выполнении следующих условий:

а) Реакция $A + B \to AB$ в твердой фазе происходит со скоростью, несравнимо меньшей, чем скорость нагревания смеси до температур, соответствующих пунктирным линиям диаграммы (рис. 5).

б) При проведении процесса постоянно обеспечивается контакт между непрореагировавшими частицами A и B.

При проведении опыта по методу Д. Д. Саратовкина и П. А. Савинцева [1], усовершенствованному М. Х. Глузманом, Л. Л. Гершунсом и Я. Е. Гегузиным [2] для измерения температуры плавления эвтектики, условия а) и б) выполняются весьма удовлетворительно даже при наличии значительного теплового эффекта реакции $A + B \to S$ в твердой фазе.

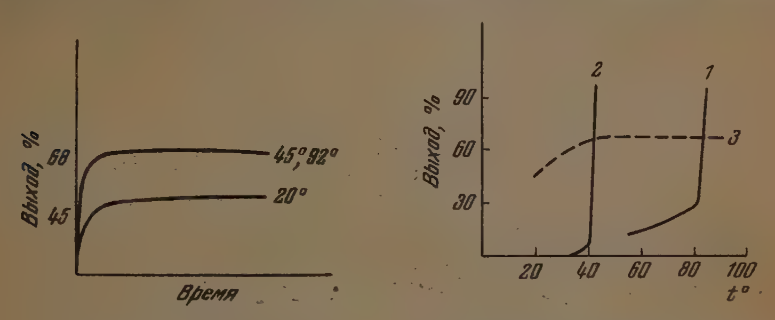


Рис. 3. β-нафтиламин + фталевый ангидрид

Рис. 4. Кривые зависимости выхода от температуры. Цифры относятся к тем же системам, что и на рисунках 1, 2 и 3

То, что указанный выше тепловой эффект не может заметно исказить результат измерения температуры квазиравновесной эвтектики описанным способом, следует из следующей ниже простой оценки [3]:

$$\tau_\varkappa \sim \frac{L^2}{\varkappa}, \quad \tau_D \sim \frac{r^2}{D},$$

откуда

$$\frac{\tau_\varkappa}{\tau_D} \sim \left(\frac{L}{r}\right)^2 \frac{D}{\varkappa}, \qquad (1)$$

где $\varkappa$ — температуропроводность системы «кристаллик B — слой A — металлическая пластинка», D — коэффициент диффузии (определяющий скорость реакции), r — размер области, в которой протекают диффузионные процессы и химическая реакция, $\tau_\varkappa$ — время «релаксации» по отношению к температуре, выравнивающейся по области L (имеющей размеры порядка размера кристаллика B), вслед за выделением теплоты реакции в твердой фазе; τ_D — время релаксации по отношению к диффузионным процессам.

Ввиду того что r — порядка L и для любых материалов при рассматриваемых температурах величина коэффициента диффузии D на несколько порядков меньше величины коэффициента температуропроводности $\varkappa$, в условиях наших опытов всегда имело место усиленное неравенство:

$$\tau_\varkappa \ll \tau_D .$$

Последнее и означает, что тепловой эффект реакции не может существенно изменить температуру системы «B — A — металлическая пластинка» или какой-либо ее части (по отношению к температуре термостата). Этот вывод подтверждается хорошей воспроизводимостью измерений температуры квазиравновесной эвтектики, проведенных в настоящей работе (разброс данных большого числа опытов не превышает $\pm 0{,}5°$).

При заметной скорости реакции $mA + nB \to AmBn$ (S) в твердой

фазе и наличии значительного теплового эффекта реакции в системе, состоящей из смеси порошков компонентов A и B, физико-химические превращения будут идти сложнее, чем в рассмотренном выше идеализированном случае — при указанных предположениях а) и б). Именно, указанная реакция будет идти не в одном, а параллельно в двух направлениях: 1) в твердой фазе и 2) через жидкую фазу. При этом интенсивность превращения через квазиравновесную ступень будет находиться в зависимости от скорости нагревания и времени выдержки, скорости реакции в твердой фазе и величины соответствующего термического эффекта.

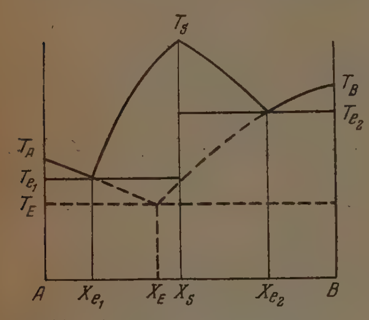


Рис. 5. Диаграммы равновесных и квазиравновесных состояний системы А—АВ—В

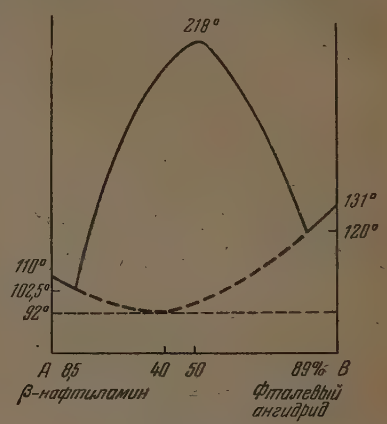


Рис. 6. A — β-нафтиламин; B — фталевый ангидрид

Действительно, вследствие малой температуропроводности рассматриваемой системы (смеси порошков) с большим коэффициентом пористости, ее значительных размеров ($L \sim 3$ см), по сравнению с размерами порошинок ($r \sim 10^{-2}$ см), между которыми происходит реакция, тепловой эффект обычно всегда положительный, будет приводить к нагреванию смеси. Таким образом в результате реакции температура образца будет тем больше превышать температуру термостата, чем больше тепловой эффект, скорость реакции в твердой фазе и продолжительность процесса нагревания. В связи с этим температура, при которой может наблюдаться излом на «кинетической» кривой (выхода реакции в зависимости от температуры), должна быть ниже, чем действительная температура квазиравновесной эвтектики, определенной при «импульсном» нагревании.

Таким образом, температуру в точках излома следует трактовать как «кажущуюся» температуру плавления квазиравновесной эвтектики.

Заметим, что излом на «кинетической» кривой должен, очевидно, соответствовать началу протекания реакции через образование промежуточной квазиравновесной жидкой фазы. Так как последняя является метастабильной («переохлажденной»), то переход в следующую ступень, отвечающую стабильной части диаграммы, должен совершаться сравнительно быстро. Это обстоятельство соответствует резкому повышению выхода реакции и проявляется в виде указанного выше излома.

Сопоставление значений температур в точках излома на «кинетических» кривых (рис. 4) с данными температур плавления квазиравновесных эвтектик, измеренных методом «импульсного» нагрева, показывает, что

а) в системах антраниловая кислота + янтарный ангидрид и паранитроанилин + малеиновый ангидрид эти значения совпадают, что соответствует тому, что реакция $A + B = S$ полностью протекает через квазиравновесную ступень;

б) в системах фталевый ангидрид + β-нафтиламин, парахлоранилин + + янтарный ангидрид значения температуры в точке излома и других

систематически ниже температуры плавления квазиравновесных эвтектик. Это соответствует параллельному протеканию реакции через квазиравновесную ступень и в твердой фазе.

Концентрацию X_E квазиравновесной эвтектики $A + B$ можно вычислить по формуле [3]

$$X_E = \frac{\eta X_S}{1 - X_C + \eta X_S}, \tag{2}$$

где X_C и X_S — молярные концентрации компонента B в исходной смеси и в химическом состоянии S, η — выход реакции. При $X_c = X_s = 50\%$ формула (2) упрощается

$$X_E = \frac{\eta}{1 + \eta}. \tag{3}$$

На основании (3) и экспериментальных данных о выходе реакции нами вычислены приближенные концентрации X_E компонента B квазиравновесной эвтектики для ряда бинарных систем, перечисленных в таблице. Результаты вычислений приведены в последнем столбце этой же таблицы.

На рис. 6 сплошными пунктирными и линиями изображены контуры диаграмм равновесных и квазиравновесных состояний, соответственно, для системы: фталевый ангидрид + β-нафтиламин. Данные относительно температур плавления компонентов A и B, соединения S и устойчивых эвтектик $A + S$ и $S + B$, а также концентраций X_{e_1} и X_{e_2} нами заимствованы из работ Риои Коима [4]; температура T_E плавления квазиравновесной эвтектики определена «импульсным» методом, а концентрация X_E вычислялась по формуле (3) из наших экспериментальных данных.

Целесообразность построения подобной диаграммы квазиравновесных состояний заключается в том, что она, существенно дополняя обычную «истинно равновесную», позволяет дать более полное описание поведения систем порошков компонентов при спекании вблизи температуры плавления наиболее легкоплавкой (устойчивой эвтектики). Кроме того, знание диаграммы равновесных и квазиравновесных состояний $A - B$ позволяет рассчитать по формуле (3) оптимальный состав смеси компонентов для повышения выхода реакции $mA + nB \rightarrow S$ при сравнительно невысоких температурах, когда еще не наступает разложение исходных компонентов или продукта реакции.

Выводы

1. На 19 двухкомпонентных органических системах $A - B$, в которых образуются химические соединения AB, при импульсном контактировании предварительно нагретых кристаллических компонентов наблюдалось хорошо воспроизводимое появление жидкой фазы при температуре T_E ниже температуры плавления T_e самой низкоплавкой эвтектики $A + AB$ (или $AB + B$) на 10—30°.

2. Для 16 систем типа «ангидрид — амин» (в которых отсутствуют полиморфные превращения, разложение и выделение газообразных продуктов и т. п.) образование указанной жидкой фазы можно трактовать как результат плавления «квазиравновесной» эвтектики $A + B$ (квазиравновесная эвтектическая точка E лежит на пересечении продолжений крайних ветвей ликвидуса равновесной диаграммы $A - B$, причем $X_{e_1} < X_E < X_{e_2}$, $T_E < T_{e_1} \leqslant T_{e_2}$, где X — концентрация компонента B [3]).

3. При спекании (в «твердой» фазе) порошков компонентов $A + B$ на кривых «выход реакции — температура» наблюдается резкий скачок в возрастании выхода реакции $A + B \rightarrow AB$ при температуре, равной T_E

(или близкой к T_E). Ускорение указанной реакции объясняется появлением промежуточной ступени (через метастабильную «переохлажденную» жидкую фазу): $A + B \rightarrow E\,(A + B) \rightarrow AB$, облегчающей образование твердого продукта AB реакции из твердых компонентов $A + B$.

4. На основании литературных источников и полученных экспериментальных данных построен контур диаграммы равновесных и квазиравновесных состояний системы «фталевый ангидрид—β-нафтиламин». Целесообразность построения подобных диаграмм заключается в возможности более полного описания поведения реальной порошкообразной системы $A + B$ и получения максимального выхода реакции $A + B \rightarrow AB$ в «твердой» фазе (протекающей без разложения компонентов, в отличие от реакции при высоких температурах).

Харьковский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила
30. VII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Д. Саратовкин и П. А. Савинцев, ДАН, 80, 631, 1951.
2. М. Х. Глузман, А. Л. Гершунс и Я. Е. Гегузин, Журн. прикл. химии, 26, № 9, 1953.
3. Л. С. Палатник, Неравновесные и квазиравновесные состояния в сплавах, Докторская диссертация, Харьков, 1952.
4. Rjoji Kojima, Chem. Zbl. 2, 1914. 1936.

ВНУТРЕННЕ-ДИФФУЗИОННАЯ ДИНАМИКА СОРБЦИИ В ЛИНЕЙНОЙ ОБЛАСТИ.

И. А. Мясников и К. А. Гольберт

М. С. Цвет не только создал и детально разработал хроматографический метод, но и с успехом применил его для ряда весьма сложных разделений природных веществ.

Важное применение угля как средства защиты, предложенное И. Д. Зелинским, повело к теоретическим исследованиям в области динамики сорбции. В классической работе Н. А. Шилова содержится правильная физическая трактовка динамики сорбции и дается асимптотическое выражение для расчета времени защитного действия слоя сорбента.

Дальнейшее плодотворное развитие динамики сорбции связано главным образом с исследованиями советских ученых — А. А. Жуховицкого, Л. В. Радушкевича, М. М. Дубинина, Е. Н. Гапона и др. В результате проведенных работ была развита математическая теория динамики сорбции, и решены простейшие задачи теории хроматографии для случаев, когда лимитирующей стадией процесса является внешняя диффузия [1]. Показана роль процесса размытия фронта, связанного с движением газа в зернистом слое (грануляционный эффект) [2].

Указанные исследования отвечают на основные принципиальные вопросы, относящиеся к адсорбции на пористых сорбентах, имевших ранее наибольшее практическое применение.

За последнее десятилетие особенно широкое распространение в научных исследованиях и технике получили ионно-обменные смолы (иониты). Условия, в которых применяются иониты, часто отвечают внутренне-диффузионной кинетике сорбции. К этим процессам относятся очистка электролитов от посторонних примесей, процессы разделения в концентрированных растворах электролитов. Задачи очистки от ничтожных примесей, выделения и разделения продуктов во многих случаях относятся к области столь низких концентраций, что адсорбция линейно изменяется с концентрацией.

В настоящей работе впервые дано решение внутренне-диффузионной динамики сорбции в области Генри. Задача решена операционным методом Лапласа, и полученные решения представлены в виде безразмерных графиков, рассчитанных по тригонометрическим рядам. Применение такого рода графиков позволяет провести расчет фильтров при весьма малой затрате времени.

В работе Вике [3] содержится попытка решения этой задачи. Им дано только выражение для изображения искомой функции. Однако полученное выражение для изображения неправильно.

Легко показать, что это решение не удовлетворяет предельным переходам: 1) к стационарной динамике с учетом продольной диффузии при $D_i \to \infty$, где D_i — коэффициент внутренней диффузии; 2) к стационарной динамике без учета продольной диффузии (ступенчатой функции) при $D_i \to \infty$, $D_l \to 0$, где D_l — коэффициент внешней диффузии. Поэтому естественно, что оно не преобразуется в правильное выражение, полученное нами другим путем *.

Кроме того, следует отметить, что формулировка исходных уравнений, принятая Вике, не рациональна, во всяком случае, для дальнейшего применения метода Лапласа, используемого им для решения этой задачи**,

* При прямой проверке возникает ряд вопросов, требующих специального обоснования.

** Другие статьи по данному вопросу, опубликованные после окончания настоящей работы, здесь не рассматриваются.

Поэтому, оставаясь в пределах тех же физических представлений, мы исходили из другой системы уравнений.

Постановка задачи. Через трубку длиной L см, равномерно набитую шарообразными зернами катионита радиуса r_0 см, пропускают раствор электролита с постоянной скоростью α см/сек. при постоянной температуре. Начальная концентрация раствора по катиону c_0 м-экв/см³. Концентрация катиона, равная или меньшая c_0, отвечает линейной изотерме адсорбции.

Кинетика сорбции определяется диффузией иона в зерне. Требуется найти концентрацию c катиона за слоем сорбента длиной x_1 см как функцию времени t сек., если заданы: коэффициент распределения g, коэффициент внешней диффузии D_l см²/сек., коэффициент внутренней диффузии D_i см²/сек. и доля свободного поперечного сечения трубки $\varkappa$. Концентрацию катиона внутри зерна обозначим через $c^s = c^s(x, t, r)$, где r — расстояния от центра зерна в сантиметрах.

Искомая функция должна удовлетворять дифференциальному уравнению диффузии в шар:

$$\frac{\partial (rc^s)}{\partial t} = D_i \frac{\partial (rc^s)}{\partial r^2}, \tag{1}$$

уравнению баланса вещества

$$-\alpha \frac{\partial c}{\partial x_1} + D_l \varkappa \frac{\partial^2 c}{\partial x_1^2} = \frac{\partial a}{\partial t} + \varkappa \frac{\partial c}{\partial t}, \tag{2}$$

следующим краевым условиям и условию симметрии:

$$\begin{aligned} &\text{а)}\ t = 0, \quad x > 0, \quad c = 0, \quad c^s = 0; \\ &\text{б)}\ x = 0, \quad t \geqslant 0, \quad c = c_0; \\ &\text{в)}\ r = r_0, \quad t > 0, \quad c^s = gc; \\ &\text{г)}\ r = 0, \quad t > 0, \quad \frac{\partial c^s}{\partial r} = 0 \end{aligned} \tag{3}$$

(условие симметричности задачи).

Кроме того, по условию задачи лимитирующей стадией сорбции является внутренняя диффузия, а поэтому справедливо выражение

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_i 4\pi r_0^2 N \left(\frac{\partial c^s}{\partial r}\right)_{r=r_0}, \tag{4}$$

где N — число зерен в 1 см³ объема трубки.

Правая часть выражения (4) передает скорость диффузии иона в зерно по уравнению Фика.

Введем безразмерные величины:

$$u = c / c_0; \quad v = c^s / c_0; \quad x = x_1 / L; \quad \rho = r / r_0. \tag{5}$$

Приняв во внимание уравнение (4) и подставив новые переменные (5) в уравнение (1) и (2), получим

$$\frac{\partial (\rho v)}{\partial t} = \frac{D_i}{r_0^2} \frac{\partial^2 (\rho v)}{\partial \rho^2}, \tag{6}$$

$$-\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{D_e \varkappa}{\alpha L} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{\beta}{g} \left(\frac{\partial v}{\partial \rho}\right)_{\rho=1} + \frac{\varkappa L}{\alpha} \frac{\partial u}{\partial t},$$

где $\beta = \dfrac{4\pi r_0 N D_i L g}{\alpha}$ (безразмерный параметр), (6а)

Краевые условия (3) примут вид:

$$
\begin{aligned}
&\text{а) } t=0, \quad x>0, \quad u=0, \quad v=0;\\
&\text{б) } x=0, \quad t\geqslant 0, \quad u=1;\\
&\text{в) } \rho=1, \quad t>0, \quad v=gu;\\
&\text{г) } \rho=0, \quad t>0, \quad \left(\frac{\partial v}{\partial \rho}\right)=0.
\end{aligned} \tag{7}
$$

Применив лапласово преобразование к дифференциальному уравнению в частных производных (6), получим обыкновенное дифференциальное уравнение относительно преобразованной функции:

$$s\rho\bar{v} - \rho v(\rho x 0) = \frac{\partial^2(\rho\bar{v})}{\partial\rho^2}\,\frac{D_i}{r_0^2}, \tag{8}$$

где $v = \bar{v}(\rho x s) = L[v(\rho x t)]$; s — параметр.

Приняв во внимание, что по условию (7) $v = 0$ при $t = 0$, получим

$$s\rho\bar{v} = \frac{D_i}{r_0^2}\,\frac{\partial^2(\rho\bar{v})}{\partial\rho^2}. \tag{9}$$

Решение уравнения (9) имеет вид:

$$\bar{v} = \frac{C_1}{\rho}\,\mathrm{ch}\left(\sqrt{\frac{s}{D_i}}\,\rho r_0\right) + \frac{C_2}{\rho}\,\mathrm{sh}\left(\sqrt{\frac{s}{D_i}}\,\rho r_0\right), \tag{10}$$

где C_1 и C_2 — константы интегрирования.

В силу условия (7,г) постоянная C_1 равняется нулю. Поэтому вместо уравнения (10) имеем

$$\bar{v} = \frac{C_2}{\rho}\,\mathrm{sh}\left(\sqrt{\frac{s}{D_i}}\,\rho r_0\right). \tag{11}$$

При $\rho = 1$ по условию (7,в) $v = gu$. Тогда для преобразованных функций:

$$\bar{v} = g\bar{u}. \tag{12}$$

Подставив (12) в (11), получим при $\rho = 1$

$$g\bar{u} = C_2\,\mathrm{sh}\left(\sqrt{\frac{s}{D_i}}\,r_0\right),$$

откуда

$$C_2 = \frac{g\bar{u}}{\mathrm{sh}\left(\sqrt{\frac{s}{D_i}}\,r_0\right)},$$

и уравнение (11) примет вид:

$$\bar{v} = \frac{g\bar{u}}{\mathrm{sh}\left(\sqrt{\frac{s}{D_i}}\,r_0\right)}\,\mathrm{sh}\left(\sqrt{\frac{s}{D_i}}\,\rho r_0\right). \tag{13}$$

Дифференцируя уравнение (13) по ρ и подставляя в результат дифференцирования значение $\rho = 1$, получим

$$\left(\frac{\partial\bar{v}}{\partial\rho}\right)_{\rho=1} = g\bar{u}\left[\sqrt{\frac{s}{D_i}}\,r_0\,\mathrm{cth}\left(\sqrt{\frac{s}{D_i}}\,r_0\right) - 1\right]. \tag{14}$$

Применим теперь преобразование Лапласа к уравнению баланса (6а)

$$-\frac{\partial \bar{u}}{\partial x} + \frac{D_i \varkappa}{\alpha L} \frac{d^2 \bar{u}}{dx^2} = \frac{\beta}{g} \left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial \rho} \right)_{\rho=1} + \frac{\varkappa L}{\alpha} \left[s\bar{u}(xs) - u(x0) \right], \tag{15}$$

где

$$\bar{u} = \bar{u}(xs) = L\left[u(xt)\right].$$

Так как по условию (7, а) $u(x0) = 0$, то, подставив значение $(\partial \bar{v} / \partial \rho)_{\rho=1}$ из уравнения (14) в выражение (15), получим

$$-\frac{d\bar{u}}{dx} + B \frac{d^2 \bar{u}}{dx^2} = A\bar{u}, \tag{16}$$

где

$$A = \left[\beta \left(\sqrt{\frac{s}{D_i}}\, r_0 \operatorname{cth} \sqrt{\frac{s}{D_i}}\, r_0 - 1 \right) + \left(\frac{\varkappa L}{\alpha} \right) s \right]$$

и

$$B = \frac{D_i \varkappa}{\alpha L}.$$

В результате решения (16) имеем

$$\bar{u} = C_1 \exp\left\{ \frac{1 + \sqrt{1 + 4AB}}{2B}\, x \right\} + C_2 \exp\left\{ \frac{1 - \sqrt{1 + 4AB}}{2B}\, x \right\}, \tag{17}$$

где C_1 и C_2 — константы интегрирования.

Так как по физическому смыслу задачи функция u везде конечна, то нетрудно заключить, что в уравнении (17) $C_1 = 0$. Тогда

$$u = C_2 \exp\left\{ \frac{1 - \sqrt{1 + 4AB}}{2B}\, x \right\}. \tag{18}$$

Из уравнения (7, б) следует, что $C_2 = \frac{1}{s}$. Поэтому уравнение (18) примет вид:

$$\bar{u} = \frac{1}{s} \exp\left\{ \frac{1 - \sqrt{1 + 4AB}}{2B}\, x \right\}. \tag{19}$$

Подставив значения A и B в уравнение (19), получим изображение для функции $u(xt)$ в окончательном виде:

$$\bar{u} = \frac{1}{s} \exp\left\{ \frac{1 - \sqrt{1 + 4 \frac{D_i \varkappa}{\alpha L} \left[\beta \left(\sqrt{\frac{s}{D_j}}\, r_0 \operatorname{cth} \sqrt{\frac{s}{D_i}}\, r_0 - 1 \right) + \frac{\varkappa L}{\alpha} s \right]}}{2 D_i \varkappa / \alpha L}\, x \right\}. \tag{20}$$

Предельные переходы

1. При $D_i \to 0$ уравнение (20) должно перейти в выражение для изображения выходной кривой, если размытие фронта происходит только за счет продольной диффузии при резком начальном скачке концентрации ($c = 0$ для $x > 0$ и $c = c_0$ для $x = 0$).

Действительно, преобразуем выражение $\beta \left(\sqrt{\frac{s}{D_i}}\, r_0 \operatorname{cth} \sqrt{\frac{s}{D_i}}\, r_0 - 1 \right)$ в уравнении (20) к виду:

$$\frac{4\pi N r_0 L g}{\alpha} \left(\sqrt{D_i s}\, r_0 \operatorname{cth} \sqrt{\frac{s}{D_i}}\, r_0 - D_i \right),$$

так как

$$\beta = \frac{4\pi N r_0 \, Lg}{\alpha} D_i.$$

Переходя к пределу, находим, что

$$\lim_{D_i \to 0} \left(\sqrt{D_i s}\, r_0 \operatorname{cth} \sqrt{s/D_i}\, r_0 - D_i\right) = 0,$$

так как

$$\lim_{z \to 0} \left(z \operatorname{cth} \frac{1}{z}\right) = \lim_{z \to 0} \left\{ z \left[1 + \frac{2}{e^{2/z}} + \frac{2}{e^{4/z}} + \cdots \right] \right\} = 0,$$

где z — некоторая независимая переменная, а гиперболический котангенс представлен в виде ряда больших значений аргумента [4].

Таким образом в пределе при $D_i \to 0$ уравнение (20) переходит в

$$\bar{u} = \frac{1}{s} \exp \left[\frac{1 - \sqrt{1 + 4\frac{\varkappa L}{\alpha} s \frac{D_l \varkappa}{\alpha L}}}{2\frac{D_l \varkappa}{\alpha L}} x \right]. \tag{21}$$

Представим это уравнение в виде:

$$\bar{u} = \exp(\alpha L x / 2 D_l \varkappa) \frac{1}{s} \exp\{-(xL/\sqrt{D_l}) \sqrt{(\alpha^2/4D_l\varkappa^2) + s}\}. \tag{22}$$

В таблице изображений функций [6] находим, что

$$L^{-1}\left[\frac{1}{s} e^{-k\sqrt{s+b}}\right] = \frac{1}{2}\left[e^{-k\sqrt{b}} \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{\tau}} - \sqrt{b\tau}\right) + e^{k\sqrt{b}} \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{2\sqrt{\tau}} + \sqrt{b\tau}\right)\right], \tag{23}$$

где $\operatorname{erfc} z = 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-\varepsilon^2} d\varepsilon$ (функция Крампа).

Сравнивая (22) и (23), получим выражение для выходной кривой $u(xt)$:

$$u(xt) = \frac{1}{2}\left[\operatorname{erfc}\left(\frac{x_1 - \frac{\alpha}{\varkappa} t}{2\sqrt{D_l t}}\right) + e^{\frac{\alpha x_1}{D_l \varkappa}} \operatorname{erfc}\left(\frac{x_1 + \frac{\alpha}{\varkappa} t}{2\sqrt{D_l t}}\right)\right]. \tag{24}$$

Нетрудно видеть, что при $\alpha = 0$ из уравнения (24) получается интегральное выражение для продольной диффузии при резком начальном скачке концентрации:

$$u(xt) = 1 - \operatorname{erfc} \frac{k_1}{2\sqrt{D_l t}}, \tag{25}$$

что и следовало ожидать из физических соображений.

2. Рассмотрим предельный переход при $D_i \to \infty$. В этом случае

$$\lim_{D_i \to \infty} \left[\sqrt{D_i s}\, r_0 \operatorname{cth} \sqrt{\frac{s}{D_i}}\, r_0 - D_i\right] = \frac{s r_0^2}{3}, \tag{26}$$

так как для малых значений аргумента $\operatorname{cth} z$ может быть представлен в виде ряда

$$\operatorname{cth} z = 1/z + z/3 - z^3/45 + \ldots, \tag{27}$$

где

$$z = \sqrt{s / D_i}.$$

Подставив результат (26) в уравнение (20), получим изображение функции u (xt) для задачи равновесной динамики с учетом продольной диффузии:

$$\bar{u}\ (xs) = \frac{1}{s} \exp\left\{\frac{\alpha L}{2D_l \varkappa} - \frac{\alpha L}{2D_l \varkappa} \sqrt{1 + 4\frac{D_l \varkappa}{\alpha L}\left[\frac{4}{3}\pi r_0^3 N \frac{Lg}{\alpha} s + \frac{\varkappa L}{\alpha} s\right]}\right\} x. \quad (27)$$

Применяя формулу (23), для оригинала получим следующее выражение:

$$\bar{u}\ (x,\ t) = \frac{1}{2}\left\{\left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x_1 - kt}{2\sqrt{Ht}}\right)\right] + e^{\frac{kx}{H}}\left[1 - \operatorname{erfc}\left(\frac{x_1 + kt}{2\sqrt{Ht}}\right)\right]\right\}, \quad (28)$$

где

$$H = \frac{\varkappa D_l}{g + \varkappa}; \qquad k = \frac{\alpha}{g + \varkappa}.$$

Решение равновесной динамики с учетом продольной диффузии дано Вике [3] другим методом. Однако решение Вике не удовлетворяет краевым условиям, и, следовательно, ошибочно.

3. Найдем предельное выражение для уравнения (20) при

$$D_l \to 0.$$

В результате такого перехода получим, очевидно, изображение для выходной кривой $\bar{u}$ (xt) внутренне-диффузионной динамики без учета продольной диффузии.

Рассмотрим уравнение (19)

$$\bar{u} = \frac{1}{s} \exp\left\{\frac{1 - \sqrt{1 + 4AB}}{2B}\ x\right\},$$

где

$$A = \left\{\beta\left(\sqrt{s / D_i}\, r_0\ \operatorname{cth} \sqrt{s / D_i}\, r_0 - 1\right) + \frac{\varkappa L}{\alpha} s\right\}; \qquad B = \frac{D_l \varkappa}{\alpha L}.$$

Используя биномиальный ряд получим, что

$$\lim_{B \to 0} \frac{1 - \sqrt{1 + AB}}{2B} = \lim_{B \to 0} \frac{1 - [1 + 2AB + \ldots]}{2B} = -A.$$

Тогда уравнение (19) при $B \to 0$ переходит в следующее выражение

$$\bar{u} = (1 / s)\, e^{-Ax}. \quad (29)$$

Подставив значение A, получим

$$\bar{u} = (1 / s) \exp\left\{-\beta x\left(\sqrt{s / D_i}\, r_0 \operatorname{cth} \sqrt{s / D_i}\, r_0 - 1\right)\right\} \exp\left\{-\frac{\varkappa L}{\alpha} xs\right\}, \quad (30)$$

где

$$\bar{u} = L[u(x,\ t)].$$

Применяя теорему «запаздывания» к уравнению (30), получим

$$\bar{u}(x,\ s) = (1 / s) \exp\left\{-\beta x\left(\sqrt{s / D_i}\, r_0 \operatorname{cth} \sqrt{s / D_i}\, r_0 - 1\right)\right\}, \quad (31)$$

где

$$\bar{u}(x,\ s) = L[u(x,\ \theta)].$$

Величина θ имеет простой физический смысл. Действительно, приняв во внимание, что $x = x_1 / L$, получим

$$\theta = t - \varkappa \frac{x_1}{\alpha}.$$

Откуда очевидно, что θ представляет время, прошедшее с момента прихода раствора в слой x_1 ($\alpha / \varkappa$ — скорость раствора в слое сорбента) и носит название «приведенного времени» [1].

Далее, введем безразмерное время

$$\tau = \frac{D_i}{r_0^2} \theta.$$

Уравнение (31) примет вид:

$$\bar{u}(x,s) = \frac{1}{s} \exp\{-\beta x (\sqrt{s} \operatorname{cth} \sqrt{s} - 1)\}, \qquad (32)$$

где

$$\bar{u}(x,s) = L[u(x,\tau)]; \qquad \beta = \frac{4\pi r_0 N D_i g L}{\text{[illegible]}}.$$

Представим безразмерный параметр β в другом виде. Умножим и разделим выражение для β на $3c_0Q$ и преобразуем

$$\beta = \left(\frac{4}{3} \pi r_0^3 N g L Q c_0\right) \frac{3D_i}{\alpha_1 r_0^2 c_0}, \qquad (33)$$

где Q — сечение трубки; α_1 — объемная скорость. Выражение в круглых скобках (33) представляет собой, как нетрудно видеть, адсорбционную емкость слоя L для равновесной концентрации, равной c_0.

Обозначим эту величину через a_∞ и введем кинетический коэффициент $B = \frac{\pi^2 D_i}{r_0^2}$. Тогда для β получим выражение:

$$\beta = \frac{3 a_\infty B}{\pi^2 \alpha_1 c_0}. \qquad (34)$$

Это выражение удобно для обработки экспериментальных данных по динамике сорбции.

4. Из уравнения (31) нетрудно осуществить предельный переход к равновесной динамике без учета продольной диффузии.

Действительно, как уже было показано выше:

$$\lim \{\beta x [\sqrt{s / D_i}\, r_0 \operatorname{cth} \sqrt{s / D_i}\, r_0 - 1]\} = {}^4/_3 \pi r_0^3 N (Lg / \alpha) sx.$$

Тогда при $D_i \to \infty$ уравнение (31) перейдет в уравнение вида:

$$\bar{u}(x,s) = \frac{1}{s} e^{-4\pi r_0^3 N L g x s / 3\alpha}$$

или

$$\bar{u}(x_1 s) = \frac{1}{s} e^{-\Gamma x_1 s / \alpha}, \qquad (35)$$

где ${}^4/_3 \pi r_0^3 N g$ — коэффициент Генри, равный отношению адсорбции в м-экв. / см^3 объема динамической трубки к равновесной концентрации в м-экв. / см^3.

Оригинал изображения (35) представляет собой «ступенчатую» функцию [7]

$$L[u(x,s)] = u(x_1\theta) = \begin{cases} 0 \text{ для } 0 < \theta < \Gamma x_1/\alpha, \\ 1 \text{ для } \theta > \Gamma x_1/\alpha. \end{cases} \quad (36)$$

Решение (36) соответствует картине равновесной динамики без учета продольной диффузии.

Обращение преобразования Лапласа

Как известно, задача определения исходной функции (оригинала) по заданному изображению $F(s)$ сводится к решению интегрального уравнения Лапласа

$$F(s) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-st} f(t)\, dt$$

или, при условии, что для $t < 0$, $f(t) = 0$

$$F(s) = \int_{0}^{\infty} e^{-st} f(t)\, dt\,. \quad (37)$$

Наиболее общее и строгое решение уравнения Лапласа может быть выполнено по формулам обращения Римана—Меллина

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0 - i\infty}^{\sigma_0 + i\infty} e^{st} F(s)\, ds, \quad (38)$$

где $f(x)$ — функция вещественного переменного t, удовлетворяющая следующим условиям:

1. В каждом конечном интервале $f(t)$ конечна и может иметь лишь конечное число конечных скачков.
2. В точках непрерывности $f(t)$ существует первая производная $f'(t)$.
3. Интеграл

$$\int_{0}^{\infty} e^{-\sigma t} f(t)\, dt$$

сходится абсолютно. Величина σ_0 — постоянное вещественное число. Интегрирование в уравнении (38) ведется по s в плоскости комплексного переменного $s = \sigma + it$ по прямой параллельно мнимой оси, причем эта прямая должна проходить правее всех особых точек.

Если функция $F(s)$ не имеет точек ветвления и всюду голоморфна в рассматриваемой области, кроме особых точек, то справедливо следующее уравнение:

$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma_0 - i\infty}^{\sigma_0 + i\infty} e^{st} F(s)\, ds = \sum_{n=1}^{h} \text{res}\, [e^{st} F(s)]_r,$$

т. е. искомая функция (оригинал) равна сумме вычетов (res) функции $e^{st}F(s)$.

В случае невыполнимости этих условий надо непосредственно использовать формулу (38).

Обратимся теперь к изображениям (20) и (32). Нетрудно видеть, что указанные функции имеют существенно особые точки. Вычеты относительно этих точек можно найти разложением в ряд Лорана, что для рассматриваемых функций является достаточно затруднительным.

В настоящей работе нами был применен численный метод построения оригинала, который позволяет путем простых алгебраических операций представить функцию (оригинал) в виде тригонометрического ряда [5, 7]:

$$f(\tau) = e^{\lambda\tau_0} \sum_{n=0}^{\infty} b_{2n+1} \sin \frac{2n+1}{2\tau_0} \pi\tau ,$$

где b_{2n+1} — коэффициенты ряда, $(0 - \tau_0)$ — интервал, в котором определяется $f(\tau)$, λ — параметр.

Идея численного метода определения оригинала по изображению функции заключается в том, что искомая функция, будучи умножена на $e^{-\lambda\tau}$, при достаточно большом значении параметра λ в промежутке $0 - \tau_0$ сводится практически к нулю. Затем строят периодическую функцию, которая в промежутке $0 - \tau_0$ представляет собой искомую функцию $f(\tau)$, умноженную на $e^{-\lambda\tau}$. Периодическая функция может быть представлена рядом Фурье по синусам (см. выше).

Коэффициенты тригонометрического ряда определяются подстановкой в изображение этой функции значения:

$$s = \lambda - i\, \frac{2n+1}{2\tau_0}\, \pi.$$

Применим изложенный выше метод построения оригинала по изображению для решения задачи внутренне-диффузионной динамики без учета продольной диффузии. Для указанной задачи изображение имеет вид [см. уравнение (32)]:

$$\bar{u}(xs) = \frac{1}{s}\, e^{-\beta x\left(\sqrt{s}\,\mathrm{cth}\sqrt{s} - 1\right)}.$$

Для определения коэффициентов искомого ряда при заданных значениях τ_0 и λ необходимо значение $s = \lambda - i\,\frac{2n+1}{2\tau_0}\,\pi$ подставить в выражение (32) и отыскать мнимую часть полученного комплексного числа.

Путем простых алгебраических преобразований получим

$$b_{2n+1} = \frac{2}{\tau_0}\, e^{-A\beta x} R \sin(\theta - B\beta x) + \frac{2}{\tau_0}\, \varepsilon_n ,$$

где

$$A = a_1a_2 + b_1b_2 - 1; \qquad B = a_1b_2 - a_2b_1;$$

$$a_1 = \sqrt{\frac{r+\lambda}{2}}; \qquad a_2 = \frac{\mathrm{sh}\, 2\sqrt{\frac{r+\lambda}{2}}}{\mathrm{ch}\sqrt{\frac{r+\lambda}{2}} - \cos 2\sqrt{\frac{r-\lambda}{2}}};$$

(39)

$$b_1 = \sqrt{\frac{r-\lambda}{2}}; \quad b_2 = \frac{\sin 2\sqrt{\frac{r-\lambda}{2}}}{\mathrm{ch}\, 2\sqrt{\frac{r+\lambda}{2}} - \cos 2\sqrt{\frac{r-\lambda}{2}}}; \quad R = \sqrt{\left(\frac{\nu_n}{r^2}\right)^2 + \left(\frac{\lambda}{r^2}\right)^2};$$

$$\nu = \frac{2n+1}{2\tau_0}\pi; \quad \theta = \arcsin\left(\frac{\nu/r^2}{R}\right); \quad r = \sqrt{\lambda^2+\nu^2}; \quad \varepsilon_n = -\int_0^{\tau} e^{-\lambda\tau} f(\tau) \sin \nu_n \tau\, d\tau.$$

Оценку величины ε_n для данной искомой функции можно провести следующим образом.

По формулам (39)

$$\varepsilon_n = -\int_0^{\infty} e^{-\lambda\tau} f(\tau) \sin \nu_n,$$

где

$$\nu_n = \frac{2n+1}{2\tau_0}\pi .$$

Поскольку известно, что в нашем случае искомая функция $u(x,\tau)$ при любых значениях x и τ равна или меньше единицы, то максимальное значение ε_n может быть рассчитано по формуле:

$$\varepsilon_n = -\int_0^\infty e^{-\lambda\tau}\sin\nu_n\tau d\tau. \tag{40}$$

Интегрирование (40) и простое тригонометрическое преобразование результата дают

$$\varepsilon_n = \frac{\nu}{r^2}\sin(\nu_n\tau_0+\varphi)\, e^{-\lambda\tau},$$

где $\varphi = \arcsin\nu/r$, значения ν_n и r те же, что и в предыдущих формулах.

Тогда максимальная ошибка в вычислении коэффициентов составляет:

$$\Delta = \frac{2}{\tau_0}\,\varepsilon_n = \frac{2\nu_n}{\tau_0 r^2}\, e^{-\lambda\tau}\sin(\nu_n\tau_0+\varphi). \tag{41}$$

Выбор величин τ_0 и λ

При заданном значении β выбор τ_0 определяет величину интервала $(0-\tau_0)$, в котором искомая функция $u(x,\tau)$ представляется в виде тригонометрического ряда. Поэтому наименьшее значение τ_0 должно быть таким, чтобы функция $u(x,\tau)$ пробегала в интервале $(0-\tau_0)$ все практически важные значения, т. е. при $\tau=\tau_0$ отличалась от единицы не более чем на 1%. Такое минимальное значение τ_0 при заданном β может быть оценено следующим образом.

Вычислим сначала значение τ, при котором выходная $u-\tau$ кривая в случае равновесного процесса («ступенчатая» функция) достигает максимального значения, т. е. единицы.

Переходя от приведенного времени θ к безразмерному τ, из уравнения (36) имеем

$$u(x,\tau) = \begin{cases} 0 & \text{для} \quad 0<\tau<\dfrac{\Gamma x_1}{\alpha}\dfrac{D_i}{r_0^2}, \\ 1 & \text{для} \quad \tau>\dfrac{\Gamma x_1}{\alpha}\dfrac{D_i}{r_0^2}, \end{cases} \tag{42}$$

или для слоя, длиной $x_1 = L$,

$$u(x,\tau) = 1 \quad \text{для} \quad \tau > \frac{\Gamma x_1}{\alpha}\frac{D_i}{r_0^2} = \frac{{}^4/_3\pi r_0^3 NLD_i g}{\alpha r_0^2}. \tag{43}$$

Сравнивая (43) со значением $\beta = \dfrac{4\pi r_0 ND_i gL}{\alpha}$, получим

$$u(x,\tau) = 1 \quad \text{для} \quad \tau \geqslant {}^1/_3\beta.$$

Полагая, что выходные $(u-\tau)$ кривые для конечной скорости сорбции в первом приближении симметрично располагаются в отношении «ступеньки» равновесной кривой, получим нижнюю границу для τ_0, а именно:

$$\tau_0 \geqslant {}^2/_3\beta, \tag{44}$$

т. е. должно быть выбрано так, чтобы соблюдалось неравенство (44).

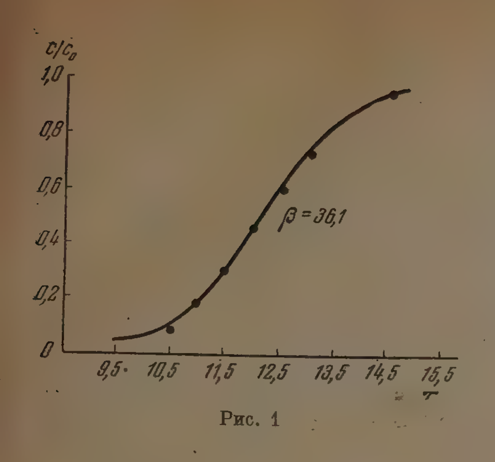


Рис. 1

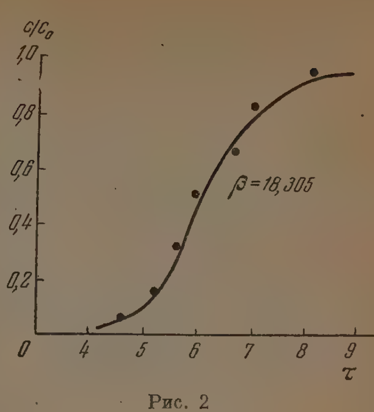


Рис. 2

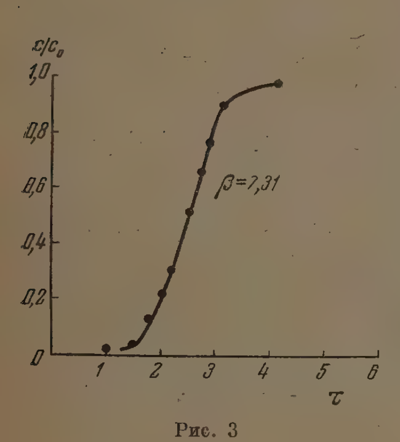


Рис. 3

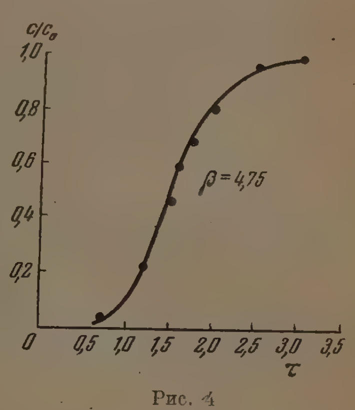


Рис. 4

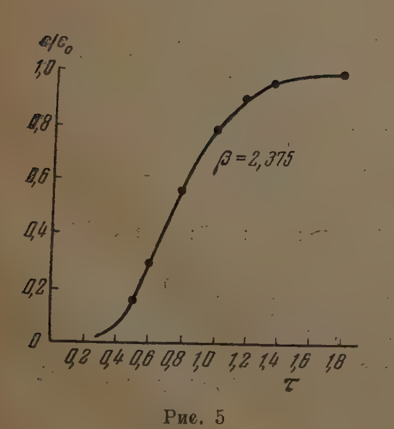


Рис. 5

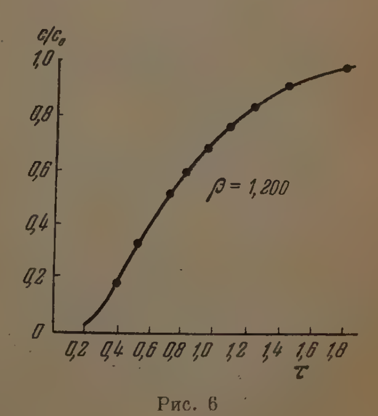


Рис. 6

Автор [4] вышеизложенного численного метода расчета рекомендует брать промежуток построения функций вдвое больше необходимого, т. е. в нашем случае

$$\tau_0 \geqslant {}^4/_3\beta.$$

Слишком большие значения τ_0 не следует брать. Этот прием повышает точность результата, но, однако, неудобство состоит в том, что расчет значений $u(x,\tau)$ связан с умножением на весьма большое число $e^{\lambda\tau_0}$.

Что касается выбора λ, то оно, как уже упоминалось выше, должно быть таким, чтобы $U(x,\tau)\,e^{-\lambda\tau}$ сводилось фактически к нулю при $\tau > \tau_0$.

Результаты расчета. В настоящей работе нами были построены функции (u—τ) для значений безразмерного параметра β, равных 36,610; 18,305; 7,314; 4,750; 2,375; 1,200; 0,600.

Результаты расчета выходных u—τ кривых представлены графически на рис. 1—7. На рис. 8 даны u — τ кривые за слоем сорбента длины $L = \text{const}$, но для различных значений скорости потока α. Кривые, рассчитанные для слоя различной длины, но при постоянном значении скорости (α) изображены на рис. 9. Из рисунков видно, что по мере увеличения скорости при постоянной длине слоя u — τ кривые поднимаются круче и, наоборот, с увеличением длины слоя при постоянной скорости они положе.

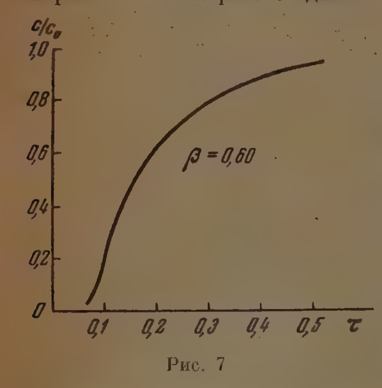


Рис. 7

На рис. 10 представлены u — V кривые ($V = \alpha_1\theta$ — приведенный объем) для постоянного значения L, но различных значений скорости потока. Из этого рисунка видно, что все рассчитанные u — V кривые пересекаются в точке половинной концентрации или проходят близко около нее. Через эту же точку проходит равновесная кривая, изображенная пунктиром.

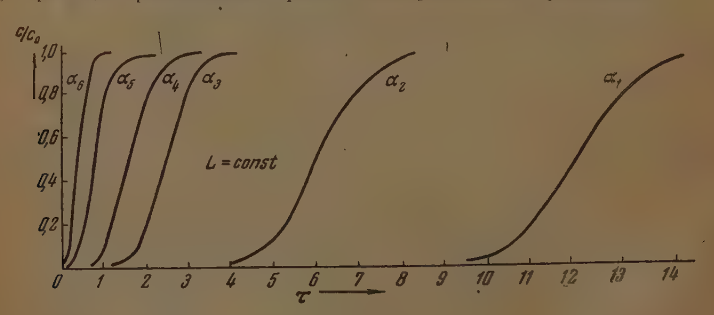


Рис. 8. $\alpha_6 : \alpha_5 : \alpha_4 : \alpha_3 : \alpha_2 : \alpha_1 : \alpha_1 = 1{,}20 : 2{,}37 : 4{,}75 : 7{,}31 : 18{,}3 : 36{,}6$

Ввиду того что постоянное значение L для u — V кривых было выбрано произвольно, то, следовательно, точка половинной концентрации движется в слое сорбента с той же скоростью, как и сформировавшийся фронт или прямоугольная полоса в равновесной динамике, т. е. со скоростью α/Γ, где α — линейная скорость потока, Γ — коэффициент распределения (см. ф-му 35).

Подобные закономерности экспериментальным путем были установлены Викке [2]. На основе этих закономерностей им даны эмпирические формулы для кривых адсорбции и десорбции.

Динамика десорбции. Решение задачи для десорбции может быть легко получено, как это нетрудно видеть, из тех же дифференциальных уравнений [6] путем подстановки в эти уравнения:

$$u' = 1 - u, v' = 1 - v,$$

с соответствующими изменениями в краевых условиях.

Таким образом выходные кривые десорбции в области Генри должны дополнять кривые адсорбции до единицы. Этот факт также был ука-

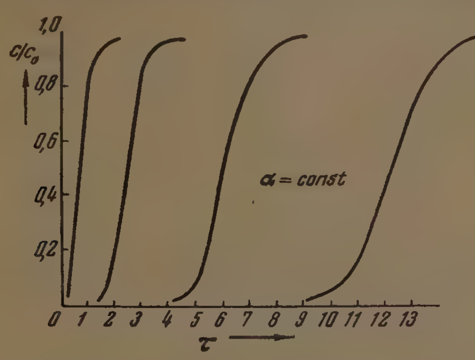


Рис. 9. $L_1 : L_2 : L_3 : L_4 = 2{,}37 : 4{,}75 : 18{,}3 : 36{,}6$

зан Вике на основании полученного им решения в интегральной форме. Распределение сорбата в сорбенте как функция времени протекания раствора или пропущенного объема раствора может быть также легко получено описанным выше методом расчета для сорбции или десорбции. Таким же методом можно рассчитать выходные кривые за слоем сорбента и с учетом внешней и продольной диффузии.

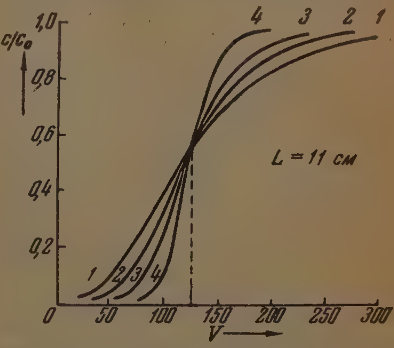


Рис. 10. Для $\beta = 1{,}200$; 2,375; 4,75; 18,36. v = 62,5 см³/мин; 32,0 см³/мин.; 15,8 см³/мин.; 4,1 см³/мин.

Выводы

В настоящей работе дан метод расчета динамики сорбции в области Генри, когда лимитирующей стадией кинетики сорбции является внутренняя диффузия. Для целей расчета выходных кривых за слоем сорбента необходимо располагать следующими значениями параметров фильтра и сорбента: длина слоя L, поперечное сечение слоя Q, зернение сорбента r_0, объемная скорость потока α_1, коэффициент распределения Г, коэффициент внутренней дифузии D_i (или кинетический коэффициент B).

Имея эти данные, рассчитывают безразмерную величину β по выражению:

$$\beta = \frac{3\Gamma LQ D_i}{r_0^2 \alpha_1}.$$

Вместо величины ΓLQ можно на опыте непосредственно определить емкость динамической трубки a_∞ для равновесной концентрации, рав-

ной c_0 (см. ур-ние (34)). Зная величину β, рассчитывают, как показано выше, соответствующий безразмерный график или выбирают его из заранее составленной таблицы графиков со значением величины β, равным или близким к найденному.

Такой расчет весьма удобен в практическом отношении, так как позволяет при наличии безразмерных графиков охватить широкий диапазон изменения параметра β, легко и просто построить выходные кривые за слоем фильтра при различных условиях его работы (скорость, зернение, длина слоя, емкость сорбента).

Знание выходных кривых, в свою очередь, дает возможность ответить на все вопросы, которые ставятся практикой, например при конструировании адсорбционных колонок для целей очистки, извлечения ценных компонентов и т. д.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
9. VIII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Жуховицкий, Я. П. Забеженский, А. Н. Тихонов, Журн. физ. химии, 19, 253, 1945; 20, 1113, 1946; 23, 192, 1949.
2. Л. В. Радушкевич, ДАН, 57, 5, 1947.
3. E. Wicke, Koll.-Zeitschr., 86, 3, 1939.
4. Г. Б. Двайт, Таблица интегралов, ИИЛ, 1948.
5. S. Koisumi, Phil. Mag., 19, 1061, 1935.
6. А. В. Лыков, Теплопроводность нестационарных процессов. Госэнергоиздат, Москва, 1948.
7. А. И. Лурье, Операционное исчисление, 1938.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

IV. КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК

В. А. Каргин и Т. И. Соголова

Как показано нами ранее [1—4], фазовое состояние оказывает существенное влияние на механические свойства кристаллических полимеров. Механизм деформации кристаллических полимеров существенно отличается от механизма деформации аморфных полимеров и является единым для всех кристаллических полимеров. В отличие от теорий, имеющих распространение за рубежом [5], о двухфазном строении кристаллических полимеров, в которых определяющими считаются свойства и содержание аморфной фазы, мы полагаем, что характерные механические свойства таких полимеров определяются поведением именно кристаллической фазы, так как при деформации кристаллических полимеров происходит не переход аморфной фазы в кристаллическую, а осуществляется рекристаллизация кристаллической фазы под влиянием внешнего механического силового поля. При этом, конечно, и у кристаллических полимеров имеются такие температурные области, при которых начинается плавление полимерных кристаллов, и в этом случае механизм деформации кристаллических полимеров может быть осложнен наличием возникшей аморфной фазы.

В предыдущих работах были исследованы такие кристаллические полимеры, как полиамиды, полиэтилены, сополимер хлорвинила с хлорвинилиденом и гуттаперча. Каждый из этих полимеров обладает определенным комплексом свойств, обусловленных химическим составом и строением цепи, однако у всех упомянутых полимеров имеется и ряд общих свойств: высокая прочность при сравнительно малом молекулярном весе, скачкообразное изменение механических свойств в образцах при больших деформациях, возникновение «шейки» при растяжении образцов, форма кривой на графиках усилие — удлинение и т. д.

Подробное изучение больших деформаций кристаллических полимеров в широком интервале температур показало, что, несмотря на различный химический состав, фазовое состояние определяет специфику их механического поведения. Этот вывод существенно было подтвердить на одном и том же полимере. Для этого нужно было подобрать такой полимер, который при одной и той же температуре может длительно находиться как в аморфном, так и кристаллическом состоянии. Для этих исследований наиболее удобным объектом является натуральный каучук.

Как известно, натуральный каучук относится к классу аморфных полимеров, однако он обладает способностью кристаллизоваться либо при длительном хранении, либо при растяжении. Кристаллы, возникающие при растяжении, плавятся, как только прекращается воздействие сил. Кристаллы же, возникающие при длительном хранении каучука, достаточно устойчивы к воздействию температур, и поэтому такой кристаллический каучук удобен для исследований.

Результаты исследований

Изучались механические свойства натурального каучука, образцы которого длительно хранились при 0 и 20° С. Опыты проводились на специальном динамометре с самописцем, в котором осуществляется одноосное растяжение образцов (см. [1]) в изотермических условиях в широком интервале температур. Образцы имели форму лопаток, ширина пленок равнялась 5 мм, длина 5 мм и толщина 0,28 мм для каучука и 0,20 мм для слабо вулканизованного каучука.

Из предварительных данных выяснилось, что форма кривой напряжение — деформация изменяется в зависимости от условий хранения. Нам хотелось экспериментально показать, как накопление кристаллической фазы в каучуке приводит к изменению его механических свойств.

Если проводить опыты при низких температурах и выдерживать образцы в приборе до начала растяжения 30 мин., то по мере понижения температуры (до —60°С), разрывная прочность образцов возрастает, удлинение практически сохраняется, и форма кривой на графиках напряжение—деформация имеет вид, характерный для аморфных полимеров

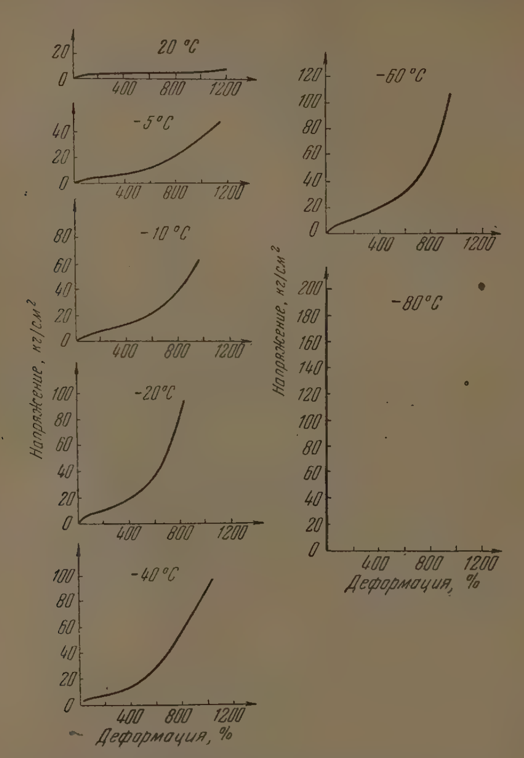


Рис. 1. Влияние температуры на характер зависимости напряжения от деформации для аморфного натурального каучука

(рис. 1). Лишь при температуре —80°С наблюдается резкое изменение характера деформационной кривой — значительно снижается деформируемость и возрастает прочность.

Каучук, хранившийся свыше 110 дней при 0°С, испытанный в приборе при 20°С, не показал каких-либо существенных изменений. Повидимому, температура плавления кристаллов у такого каучука была ниже комнатной (20°С). Учитывая, что такое длительное хранение каучука в холодильной камере не приводит к образованию кристаллов с достаточно высокой температурой плавления, мы провели серию сравнительных опытов при температуре —10° С.

Нами были положены образцы на хранение в комнате и холодильной камере (температура 0°С). На рис. 2 и 3 показаны серии кривых, полученных при растяжении образцов, хранившихся 20, 40 и 135 дней при температуре 20 и 0°С.

На основании представленных данных видно, что форма кривых на графиках напряжение — деформация имеет иной характер в случае, если в образцах каучука возникает кристаллическая фаза (рис. 3).

Кривая зависимости напряжение — деформация у образцов, хранившихся при 0°С, состоит из трех прямолинейных участков (*I*, *II* и *III*) и по своему виду приближается к кривым, характерным для кристаллических полимеров, но у каучука наблюдается более плавный переход от участка *I* к участку *II* и от участка *II* к участку *III*, а также наклон участка *II*. Это связано с тем, что в кристаллическом каучуке имеется аморфная фаза. В начальный момент растяжения поведение образца определяется главным образом наличием кристаллической фазы, и она разрушается под влиянием механического усилия. При дальнейшем растяжении образца роль аморфной фазы становится определяющей и по мере деформации в образце возникает новая кристаллическая фаза, устойчивая только в силовом поле. Следовательно, в натуральном кристаллическом каучуке большие деформации также сопровождаются скачкообразным изменением механических свойств, но полная кри-

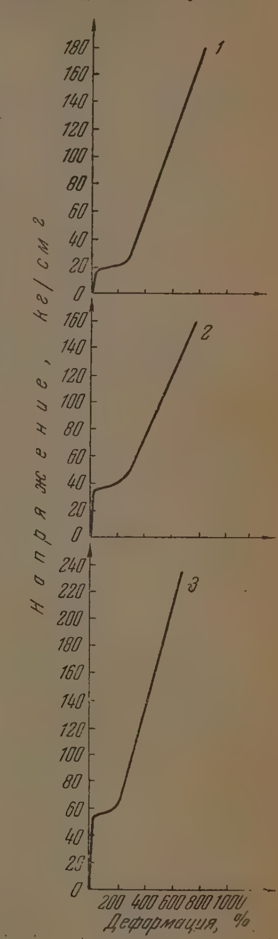


Рис. 2 Рис. 4 Рис. 3

Рис. 2. Влияние времени хранения каучука при 20° С на его механические свойства. Длительность хранения до испытания: *1* — 20 дней; *2* — 40 дней; *3* — 135 дней. Испытания проводились при —10° С.

Рис. 3. Влияние времени хранения каучука при 0° С на его механические свойства. Длительность хранения до испытания: *1* — 20 дней; *2* — 40 дней; *3* — 135 дней. Испытания проводились при —10° С.

Рис. 4. Изменение зависимости напряжения от деформации в случае кристаллического слабо вулканизованного каучука при повторной деформации и прогреве в вакууме (испытание при 20° С). *1* — исходный кристаллический каучук; *2* — кристаллический каучук при повторной деформации; *3* — кристаллический каучук после трехчасового прогрева в вакууме при 60° С

вая напряжение — деформация имеет иной характер чем у полиамидов, сополимера хлорвинила с хлорвинилиденом или полиэтилена, и это обусловлено его двухфазным состоянием.

Таблица 1

Изменение разрывных характеристик натурального каучука, хранившегося при 20° С

(Опыты проводились при —10° С)

Продолжительность хранения в днях	Прочность в кг/см²	Разрывное удлинение в %
20	77	1020
40	71	860
135	92	900

Таблица 2

Изменение разрывных характеристик натурального каучука, хранившегося при 0° С

(Опыты проводились при —10° С)

Продолжительность хранения в днях	Прочность в кг/см²	Разрывное удлинение в %
20	180	820
40	160	780
135	236	680

Необходимо отметить, что при длительном хранении каучука в холодильной камере увеличивается высота площадки на графиках напряжение— деформация, возрастают величины прочностей и уменьшается общая деформируемость образцов (табл. 1 и 2).

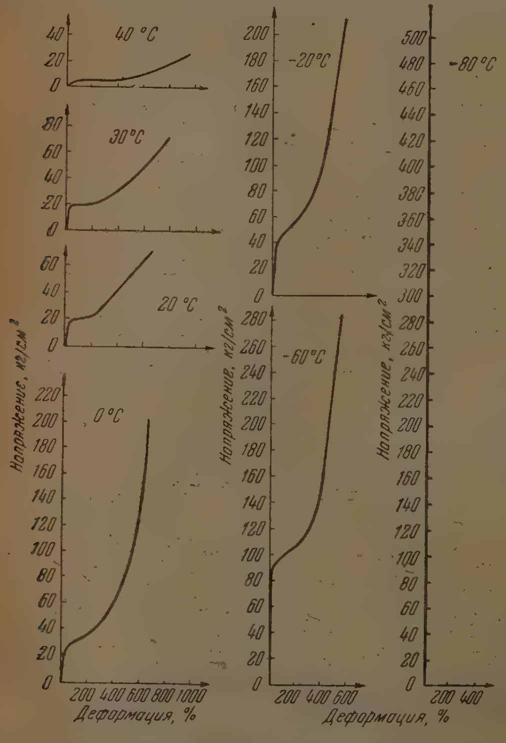


Рис. 5. Влияние температуры на характер зависимости напряжения от деформации для кристаллического натурального каучука

Интересные экспериментальные данные были получены при исследовании кристаллического ненаполненного слабо вулканизованного натурального каучука, хранившегося свыше 7 лет при комнатной температуре.

В нашем распоряжении не было кристаллического, длительно хранившегося каучука, и поэтому исследовался имевшийся слабо вулканизованный кристаллический каучук. Слабая вулканизация не мешала нашему исследованию.

При деформации таких образцов наблюдалась «шейка», форма кривых на графиках напряжение — деформация (рис. 4, *1*) имела такой же вид, как и у кристаллического невулканизованного каучука. Если такой образец растянуть не до разрыва, освободить и затем повторно растянуть, то на графиках напряжение — деформация полностью исчезают участки *I* и *II*. Образец деформируется целиком, без образования «шейки», и наблюдается только заметное упрочнение образца перед разрывом (рис. 4, *2*). Сравнение рис. 4, *1* и *2* показывает, что благодаря механическому уси-

лию происходит плавление ранее образовавшейся кристаллической фазы в каучуке.

Если же кристаллический слабо вулканизованный каучук положить в ампулу и прогреть при температуре 60° С в высоком вакууме, то также происходит плавление кристаллической фазы и превращение ее в аморфную фазу. Действительно, такие образцы при растяжении ведут себя, как образцы аморфного полимера (рис. 4, *3*)*.

Исследование кристаллического каучука в широком интервале температур показало, что благодаря наличию кристаллической фазы форма кривых на графиках напряжение — деформация имеет характерный для кристаллических полимеров вид; и в интервале температур от 30 до —60° С можно количественно оценить то напряжение, которое необходимо для осуществления процесса рекристаллизации в таком полимере (рис. 5).

Выводы

Из приведенного экспериментального материала ясно видно, как механические свойства одного и того же полимера при одинаковых температурах резко изменяются в зависимости от фазового состояния. Кроме того, разобран механизм деформации кристаллического каучука, и показано, как накопление кристаллической фазы в каучуке сказывается на его механических свойствах и на форме кривой напряжение — деформация.

Исследование кристаллического каучука в широком интервале температур показало, что благодаря наличию кристаллической фазы форма кривых на графиках напряжение — деформация имеет характерный вид и в интервале температур от 30 до —60° С можно количественно оценить то напряжение, которое необходимо для осуществления процесса рекристаллизации в таком полимере.

Таким образом нами показано, что кристаллы каучука не являются просто наполнителем, частицы которого остаются неизменными в процессе деформации. Кристаллы каучука, подобно тому как это происходит и в других кристаллических полимерах, изменяются в процессе деформации, претерпевая фазовое превращение. Следовательно, и в двухфазной системе, какой является кристаллический натуральный каучук, кристаллическая фаза играет активную роль в явлениях деформации.

**Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва**

**Поступила
9. VIII. 1952**

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 27, 1039, 1953.
2. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 27, 1208, 1953.
3. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, Журн. физ. химии, 27, 1213, 1953.
4. В. А. Каргин и Т. И. Соголова, ДАН, 88, 867, 1953.
5. **Т. Алфрей**, Механические свойства высокополимеров, ИИЛ,2952.

---

* Следует заметить, что плавление кристаллов и процесс аморфизации при прогреве происходит более глубоко, чем при деформации. Это хорошо видно из сравнения кривых *2* и *3* на рис. 4.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТЕТРАИОДЭТИЛЕНА

Т. Л. Хоцянова, А. И. Китайгородский и Ю. Т. Стручков

Строение молекулы тетраиодэтилена исследовалось в 1935 г. методом электронографии паров [1]; было установлено, что длина связи C — J равна 2,10 Å. Кристаллическая структура тетраиодэтилена ранее не исследовалась.

Изложенный ниже ход расшифровки кристаллической структуры состоял в следующем.

1) Определение x и z координат симметрически независимых атомов иода построением двумерных рядов межатомных векторов и электронной плотности.

2) Определение координат y атомов иода двумя независимыми способами (построением трехмерного ряда межатомных векторов и алгебраическим методом).

3) Попытки обнаружения атомов углерода и уточнение координат атомов иода построением трехмерного ряда электронной плотности.

Рентгенографическое исследование было проведено на молибденовом излучении. Для определения интенсивностей отражений мы воспользовались методом фотографирования обратной решетки. Кристаллы имеют форму игл, вытянутых вдоль оси b, так что рентгенограммы хорошего качества получаются только при вращении вокруг этой оси. Поэтому основным материалом для определения интенсивностей послужили рентгенограммы $h0l$, $h1l$, $h2l$, $h3l$ и $h4l$; съемки более высоких слоевых линий КФОР не допускает. (При вращении вокруг оси $b = 4{,}45$ Å на молибденовом излучении принципиально возможно получение 12 слоевых линий, однако уже на рентгенограмме четвертой слоевой линии число отражений измеримой интенсивности сравнительно невелико.) Кроме того, была снята рентгенограмма нулевой слоевой линии при вращении вокруг оси c. Указанные рентгенограммы позволили определить интенсивности 1078 отражений измеримой величины. Оценка интенсивностей производилась методом шкал почернений.

Невозможность регистрации отражений с большими значениями ϑ в нашем случае не имела отрицательного влияния, так как пятна измеримой интенсивности заполняли лишь около $^1/_3$ площади рентгенограммы вблизи ее центра.

Основными недостатками использованного опытного материала является неучет фактора поглощения и отсутствие данных об интенсивностях отражений ненулевых слоевых линий с малыми значениями ϑ, попадающих в «мертвую область». Неблагоприятная форма кристалла не позволила учесть эти отражения съемкой рентгенограмм при вращении вокруг других направлений (ряд таких рентгенограмм был получен, но они имели очень низкое качество).

Кристаллы тетраиодэтилена принадлежат к моноклинной сингонии. Из бензольного раствора вырастают желтоватые иглы, вытянутые вдоль оси b и лишенные головок. Длина игл около 2—3 мм, поперечное сечение приблизительно $0{,}2 \times 0{,}5$ мм. Присутствуют грани лишь трех простых форм: $a\{100\}$, $c\{001\}$ и $m\{10\bar{1}\}$.

Параметры элементарной ячейки и некоторые другие константы кристаллов таковы:

$$a = 15{,}10 \pm 0{,}05\ \text{Å}, \qquad \beta = 109 \pm 1^\circ; \quad z = 4\ (3{,}80);$$

$$b = 4{,}45 \pm 0{,}02\ \text{Å}, \qquad V = 826\ \text{Å}^3;$$

$$c = 13{,}00 \pm 0{,}04\ \text{Å}; \quad \rho_{\text{эксп}} = 3{,}98\ \text{г}/\text{см}^3;$$

$$\mu\,(\text{Mo} - K_\alpha) = 153\ \text{см}^{-1}\ (\text{расчет.})$$

Отсутствие отражений типа $h0l$ при $l \neq 2n$ и типа $0k0$ при $k \neq 2n$ однозначно определяет пространственную группу $P2_1/c\ (C_{2h}^5)$. Следова-

тельно, при наличии в элементарной ячейке четырех молекул они должны либо находиться в общем положении, либо занимать два симметрически независимых семейства центров симметрии.

Определение x и z координат атомов иода

а) Двумерный ряд межатомных векторов

«Сплюснутость» ячейки вдоль оси b приводит к наилучшему разрешению в проекции на плоскость базиса. Поэтому первым шагом исследования явилось построение двумерного ряда межатомных векторов в плоскости ac (F^2_{h0l}-ряд):

$$P(x\,0\,z)=\sum_{h=0}^{+\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty}F^2_{h0l}\cos 2\pi(hx+lz). \quad (1)$$

Диаграмма этого ряда, содержавшего 176 членов (из них 51 с нулевыми коэффициентами), показана на рис. 1.

Из-за наличия плоскости скольжения c период вдоль оси c в проекции на грань ac сокращается вдвое. F^2_{h0l}-ряд строился для уменьшенной ячейки ac' ($c'=c/2$). Симметрия его описывается плоской группой C^{I}_2. Симметрически независимая область ряда $a/2$, c' должна содержать $\frac{1}{2}\left(\frac{N^2}{2}-N\right)=12$ максимумов двойного веса ($2Z^2_{\mathrm{J}}$), соответствующих межатомным векторам J — J, и $\frac{1}{2}N=4$ одинарных максимума (Z^2_{J}). Однако ряд выявил только 10 значительных по высоте максимумов, что указывает на слияние некоторых из них, обусловленное «случайным» равенством некоторых межатомных векторов, не связанных элементами симметрии.

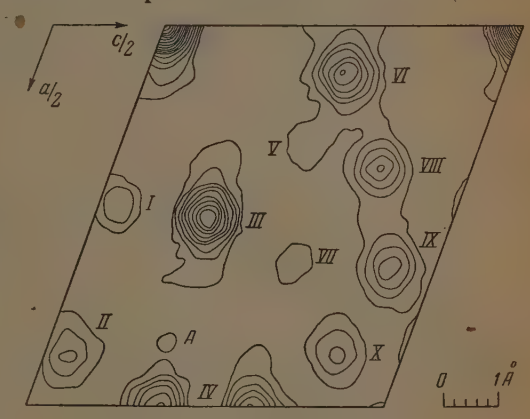


Рис. 1. Диаграмма F^2_{h0l}-ряда

Для расшифровки F^2_{h0l}-ряда мы воспользовались методом инвертирования максимумов в псевдоцентрах симметрии. Для центросимметричного кристалла такое инвертирование удобнее всего производить в псевдоцентрах, соответствующих одинарным максимумам [2]. Из максимумов ряда одинарными следует считать V, VII и A (рис. 1). Максимум A был исключен из рассмотрения, так как является ложным (или во всяком случае не соответствует вектору J—J), поскольку он не инвертируется ни в одном из псевдоцентров, а в соответствующем ему псевдоцентре не удается инвертировать ни один из присутствующих отчетливых максимумов. Следует подчеркнуть важность этого приема исключения ложных максимумов, имеющего совершенно объективный характер. Такое расширение способа инвертирования в псевдоцентрах симметрии помогло нам также при расшифровке трехмерного ряда межатомных векторов.

В качестве первой пробы мы произвели инвертирование в псевдоцентре, соответствующем максимуму *VII*, так как он выявлен значительно отчетливее другого одинарного максимума *V*. Выделенная этим способом структура представлена на рис. 2.

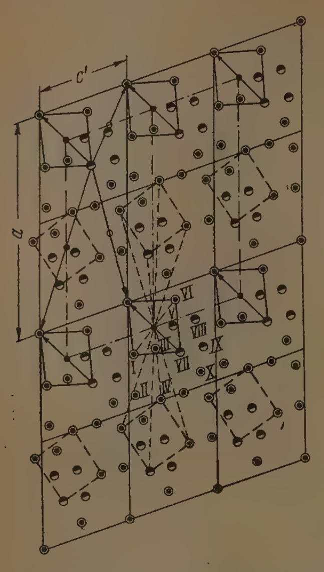


Рис. 2. Выделение структуры из F^2_{h0l}-ряда инвертированием в псевдоцентре симметрии одинарного максимума *VII*. Тонкими сплошными линиями ограничены независимые области F^2_{h0l}-ряда, штрих-пунктирными линиями — ячейка выделенной структуры, тонкими штриховыми линиями показано инвертирование максимумов, жирными сплошными и пунктирными линиями — молекулы в соответствии с окончательной моделью. ◓ — одинарные максимумы (даже если они слились с двойными), ⊙ — двойные максимумы (даже если они слились друг с другом), ● и ⊙ — псевдоцентры

Для большей отчетливости на рисунке жирными линиями выделены молекулы в соответствии с окончательными результатами расшифровки структуры. Столь же безупречно выделение структуры из F^2_{h0l}-ряда можно осуществить инвертированием и в псевдоцентрах одинарных максимумов *V*, *VIII* и *IX* (последние два слились с двойными максимумами из-за «случайного» равенства межатомных векторов). Все четыре варианта выделения структуры выводятся друг из друга параллельным сдвигом, т. е. различаются лишь выбором начала координат, но, разумеется, имеют совершенно одинаковое взаимное расположение атомов. Такая четырехзначность расшифровки F^2_{h0l}-ряда соответствует наличию в элементарной ячейке четырех симметрически независимых семейств центров симметрии. В проекции за начало может быть с равным правом выбран центр симметрии любого из этих семейств. При переходе к трехмерному случаю необходимо проводить различие между двумя парами вариантов, так как из четырех симметрически независимых центров симметрии проекции только два соответствуют центрам симметрии трехмерной ячейки, а два других представляют собой точки пересечения осей 2_1 с плоскостью проекции. Таким образом, единственная неоднозначность решения заключается в невозможности установить, соответствует ли выбранное нами начало центру симметрии трехмерной ячейки или точке, лежащей на оси 2_1. Эта неоднозначность была устранена совершенно объективно при построении трехмерного ряда межатомных векторов.

Координаты четырех независимых атомов J из F^2_{h0l}-ряда приведены в табл. 1.

Максимумы, соответствующие межатомным векторам C — J, в построенной проекции не выявились.

б) Двумерный ряд электронной плотности

Следующей стадией исследования было уточнение координат x_J и z_J построением двумерного ряда электронной плотности в плоскости *ac* (F_{h0l}-ряд):

$$\sigma(x0z) = \frac{2}{S} \sum_{h=0}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{h0l} \cos 2\pi(hx + lz). \qquad (2)$$

Таблица 1

Координаты атомов в относительных единицах

Атом	Метод расчета	x	y	z
J_1	F^2_{h0l}-ряд	0,090	—	—0,122
	F_{h0l}-ряд	0,086	—	—0,121
	F^2_{hkl}-ряд	0,086	0,25	—0,117
	Алгебраический метод	—	0,25	—
	Усредненные результаты ряда и алгебраическ. метода	—	0,25	—
	F_{hkl}-ряд	$0,087_4$	$0,267_1$	$—0,119_6$
J_2	F^2_{h0l}-ряд	0,155	—	0,152
	F_{h0l}-ряд	0,152	—	0,153
	F^2_{hkl}-ряд	0,155	0,61	0,148
	Алгебраический метод	—	0,55	—
	Усредненные результаты ряда и алгебраическ. метода	—	0,58	—
	F_{hkl}-ряд	$0,156_5$	$0,585_4$	$0,151_2$
J_3	F^2_{h0l}-ряд	0,408	—	0,308
	F_{h0l}-ряд	0,408	—	0,315
	F^2_{hkl}-ряд	0,404	0,26	0,316
	Алгебраический метод	—	0,28	—
	Усредненные результаты ряда и алгебраическ. метода	—	0,27	—
	F_{hkl}-ряд	$0,411_5$	$0,272_5$	$0,313_1$
J_4	F^2_{h0l}-ряд	0,343	—	0,033
	F_{h0l}-ряд	0,346	—	0,028
	F^2_{hkl}-ряд	0,342	—0,12	0,029
	Алгебраический метод	—	—0,125	—
	Усредненные результаты ряда и алгебраическ. метода	—	—0,12	—
	F_{hkl}-ряд	$0,342_1$	$—0,126_8$	$0,029_1$

Знаки структурных амплитуд F_{h0l} были определены по значениям x_J и z_J, найденным из F^2_{h0l}-ряда. F_{h0l}-ряд также строился для уменьшенной ячейки ac' ($c' = c/2$) и содержал 143 значащих члена. Координаты x_J и z_J, полученные из этого ряда, использовались для повторного определения знаков F_{h0l} и последующего построения второго варианта ряда. Второе приближение явилось и окончательным. Диаграмма этого заключительного варианта F_{h0l}-ряда представлена на рис. 3.

Координаты атомов J определялись интерполяцией по усовершенствованному методу парабол [3]. Значения их приведены в табл. 1.

Ни в одной из проекций ряда электронной плотности не выявилось никаких отчетливых максимумов, кроме соответствующих атомам иода. На рис. 3 линии равной электронной плотности соответствуют абсолютным единицам (линии проведены через точки с электронной плотностью 5, 10, 20, 30, 40, 50 эл./Å²). Цифры в скобках указывают высоты

максимумов в абсолютных единицах. Численным интегрированием было найдено также число электронов, соответствующих каждому из максимумов (цифры без скобок). Эти величины заметно отличаются от порядкового номера иода и, кроме того, не одинаковы для всех атомов. Занижение числа электронов в максимуме объясняется обрывом ряда. Причина второй неточности может заключаться в некотором несовершенстве опытных данных и в различии тепловых колебаний отдельных атомов.

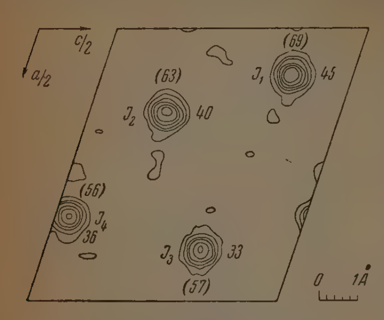


Рис. 3. Диаграмма F_{h0l}-ряда

За окончательные значения координат, даваемые методом проекций, следует принять результаты заключительного варианта двумерного ряда электронной плотности (табл. 1).

Определение координат y атомов иода

а) Трехмерный ряд межатомных векторов

Следующей стадией исследования было определение координат y атомов иода. Из-за малого числа отражений типа $hk0$ и $0kl$ соответствующие двумерные ряды межатомных векторов оказались весьма несовершенными и не позволили определить положение атомов иода даже приблизительно. Поэтому для определения значений y_J пришлось перейти к построению трехмерного ряда межатомных векторов (F^2_{hkl}-ряд):

$$P(xyz) = \sum_{k=0}^{+\infty} A_k \cos 2\pi ky,$$

где

$$A_k = \sum_{h=0}^{+\infty}\sum_{l=-\infty} [(F^2_{hkl} + F^2_{hk\bar{l}}) \cos 2\pi hx \cos 2\pi lz - - (F^2_{hkl} - F^2_{hk\bar{l}}) \sin 2\pi hx \sin 2\pi lz]. \quad (3)$$

Этот ряд содержал 1028 значащих членов; 96 коэффициентов, соответствовавших отражениям с малыми значениями h и l («мертвая область»), были приравнены нулю произвольно. Техника подсчета ряда состояла в синтезе пяти двумерных рядов A_k ($k = 0, 1, 2, 3, 4$) и последующем построении линейных сечений $P(x_0yz_0)$, проходящих через максимумы проекции $(x_0 z_0)$ на плоскость ac.

На рис. 4 дано расположение максимумов в проекции половины ячейки $a/2$, b, c. Нумерация межатомных векторов J — J соответствует следующей нумерации атомов J в ячейке:

1) $x_1y_1z_1$.	6) x_2, $^1/_2 - y_2$, $z_2 + {}^1/_2$.
2) $x_2y_2z_2$.	7) x_3, $^1/_2 - y_3$, $z_3 + {}^1/_2$.
3) $x_2y_3z_3$.	8) x_4, $^1/_2 - y_4$, $z_4 + {}^1/_2$.
4) $x_4y_4z_4$.	9) $-x_1$, $^1/_2 + y_1$, $^1/_2 - z_1$.
5) x_1, $^1/_2 - y_1$, $z_1 + {}^1/_2$.	10) $-x_2$, $^1/_2 + y_2$, $^1/_2 - z_2$.

11) $-x_3,\ {}^1/_2+y_3,\ {}^1/_2-z_3$. 14) $-x_2,\ -y_2,\ -z_2$.

12) $-x_4,\ {}^1/_2+y_4,\ {}^1/_2-z_4$. 15) $-x_3,\ -y_3,\ -z_3$.

13) $-x_1,\ -y_1,\ -z_1$. 16) $-x_4,\ -y_4,\ -z_4$.

F^2_{hkl}-ряд обладает симметрией $P2/m(C^1_{2h})$. Симметрически независимой областью является $^1/_4$ элементарной ячейки. В пространстве полной элементарной ячейки будет находиться

$$\frac{N^2}{2}-N=\frac{16^2}{2}-16=112$$

максимумов двойного веса ($2Z^2_J$) и $N=16$ максимумов одинарного веса (Z^2_J). Из двойных максимумов восемь $(0,\ 2y_i\pm{}^1/_2,\ {}^1/_2)$ соответствуют векторам между атомами, связанными плоскостью скольжения c, восемь $(2x_i,\ \pm{}^1/_2,\ 2z_i+{}^1/_2)$ соответствуют векторам между атомами, связанными осью 2_1, и 96 максимумов соответствуют векторам между симметрически независимыми атомами и имеют координаты $x_i-x_k,\ y_i-y_k,\ z_i-z_k$. Максимумы одинарного веса (соответствующие атомам, связанным центром симметрии) имеют координаты $2x_i,\ 2y_i,\ 2z_i$.

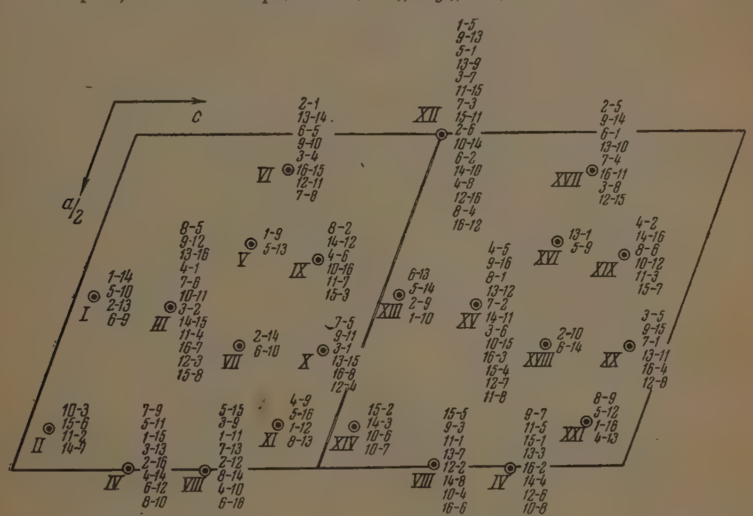


Рис. 4. Схема расположения максимумов F^2_{hkl}-ряда в проекции половины ячейки $a/2,b,c$. Римскими цифрами обозначены максимумы опытного ряда, рядом указаны соответствующие межатомные векторы (для трехмерного случая)

При проектировании на плоскость ac максимумы типа $x_i-x_k,\ y_i-y_k,\ z_i-z_k$ и $2x_i,\ 2y_i,\ 2z_i$, не лежащие в плоскости симметрии, сливаются попарно, удваиваясь в весе. Все максимумы типа $0,\ 2y_i\pm{}^1/_2,\ {}^1/_2$ сливаются в один с весом 16. Число и вес максимумов $2x_i,\ \pm{}^1/_2,\ 2z_i+{}^1/_2$ при проектировании остаются прежними. Таким образом в проекции половины ячейки должно выявиться всего $^1/_2\ (48+8+8+1)=32{,}5$ максимума.

В нашем же случае (как это видно из рис. 4) число их равно 20,5. Это дополнительное уменьшение числа максимумов обусловлено случайным равенством некоторых симметрически независимых межатомных векторов, причем некоторые независимые максимумы сливаются не только в проекции, но и в пространстве. Последнее обстоятельство, а также

наличие ложных максимумов, связанных, вероятно, с отсутствием значительного числа коэффициентов с малыми индексами h и l, несколько затруднило расшифровку ряда и уменьшило точность его результатов. Тем не менее F^2_{hkl}-ряд был нами полностью расшифрован (методом инвертирования), и найденные из него значения координат (см. табл. 1), как выяснилось впоследствии, не слишком сильно отличались от окончательных.

Расшифровка трехмерного ряда межатомных векторов позволила выбрать начало координат в центре симметрии (см. выше), так как неразличимые в проекции ac максимумы типа $2x_i, 2y_i, 2z_i$ и $2x_i \pm {}^1/_2, 2z_i + {}^1/_2$ различаются в случае трехмерного ряда как по весу, так и по координате y.

б) Алгебраический способ

С целью подтверждения и уточнения данных, полученных построением F^2_{hkl}-ряда, определение координат y_J было проведено независимо алгебраическим способом, основанным на методе наименьших квадратов. Найденные значения координат y_J приводятся в табл. 1.

Трехмерный ряд электронной плотности

Таким образом, результатом вышеописанных стадий исследования было определение положения атомов иода. Атомы углерода обнаружены не были. Проекция расположения атомов иода в элементарной ячейке с указанием всех независимых расстояний (рассчитанных по окончательным значениям координат) представлена на рис. 5. Для определения положения атомов углерода оставалось прибегнуть к построению трехмерного ряда электронной плотности. Естественно, что для этой цели подсчет функции $\rho(xyz)$ нужно производить в тех областях ячейки, где должны быть расположены атомы углерода. Поэтому необходимо было выбрать модель молекулы.

Согласно теории молекула тетраиодэтилена должна быть плоской с валентным углом J — C — J, равным 120°.

На рис. 6 изображена идеальная модель молекулы с обычной длиной связи C = C (1,34 Å) и литературным значением [1] длины связи C — J (2, 10 Å). Такая молекула обладает значительными и неравномерными пространственными затруднениями. Действительно, внутримолекулярные расстояния J — — — J равны 3,44 и 3,64 Å, тогда как величина межмолекулярного радиуса атома иода составляет 2,0—2,1 Å*. Поэтому сохранение плоскостной конфигурации с искажением валентных углов J — C — J привело бы лишь к уравниванию внутримолекулярных расстояний J — — — J, уменьшая пространственные затруднения лишь весьма незначительно. С другой стороны, внутримолекулярные расстояния J — — — J могли бы увеличиться, оставаясь равными друг другу, если бы молекула приобрела конфигурацию, показанную на рис. 7, при которой атомы J находятся в вершинах ромбического тетраэдра. Кроме того, реальная молекула могла бы иметь плоскую конфигурацию с искаженным валентным углом и длиной связи C — J, несколько отличающейся от принятого выше значения.

Рассматривая все возможные комбинации из четырех соседних атомов иода структуры, мы пришли к выводу, что все они кроме двух

---

* Среднее значение половины межмолекулярного расстояния J — — — J из результатов исследования около 15 кристаллических структур составляет с большим разбросом 4,1 Å. Расчет межмолекулярного радиуса «свободного» атома иода (см. ниже) по кристаллической структуре иодоформа [3] дает 2,00Å.

(1—2—13—14 и 4—7—16—11 на рис. 5) должны быть отвергнуты. Действительно, остальные комбинации соответствуют сильно искаженным неплоским молекулам с резко различающимися внутримолекулярными расстояниями J — — — J, которые в ряде случаев оказываются больше межмолекулярных.

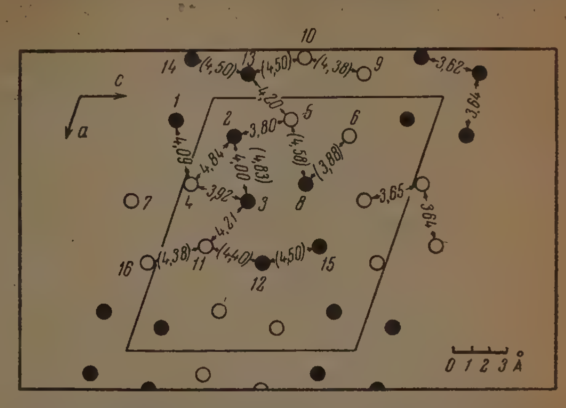


Рис. 5. Проекция расположения атомов иода на плоскость *ac*. Указаны расстояния J — — — J в Å. (В скобках даны расстояния до атомов, связанных с исходными трансляцией *b*)

Комбинации 1—2—13—14 и 4—7—16—11 атомов иода в молекулы отвечают следующему: в элементарной ячейке находятся две кристаллографически независимых молекулы 1—2—13—14 (*A*) и 4—7—16—11 (*B*), занимающие соответственно положения $0\,{}^1/_2\,0$ и ${}^1/_2\,0\,0$ (рис. 5). Обе молекулы геометрически тождественны и представляют собой квадрат со стороной $3{,}64 \pm 0{,}01$ Å. Связь C = C может совпадать с одной из двух его средних линий.

При построении трехмерного ряда электронной плотности функция $\rho(xyz)$ рассчитывалась в областях, соответствующих обеим симметрически независимым молекулам, так как целью расчета являлось не только обнаружение атомов углерода, но и предельное уточнение положения атомов иода. Техника подсчета ряда:

$$\rho(xyz) = \frac{4}{V}\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty}(F_{hkl}+F_{hk\bar{l}})\cos 2\pi hx\cos 2\pi lz\cos 2\pi ky -$$
$$-\frac{4}{V}\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=0}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty}(F_{hkl}-F_{hk\bar{l}})\sin 2\pi hx\sin 2\pi lz\cos 2\pi ky -$$
$$-\frac{4}{V}\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty}(F_{hkl}+F_{hk\bar{l}})\sin 2\pi hx\cos 2\pi lz\sin 2\pi ky -$$
$$-\frac{4}{V}\sum_{h=0}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}\sum_{l=-\infty}^{\infty}(F_{hkl}-F_{hk\bar{l}})\cos 2\pi hx\sin 2\pi lz\sin 2\pi ky =$$
$$=\frac{4}{V}\sum_{k=0}^{\infty}A_k\cos 2\pi ky-\frac{4}{V}\sum_{k=1}^{\infty}B_k\sin 2\pi ky \qquad (4)$$

состояла в синтезе девяти полных таблиц двумерных рядов A_0, A_1, A_2, A_3, A_4, B_1, B_2, B_3, B_4 и последующем построении линейных сечений, пронизывающих нужные области элементарной ячейки. Ряд содержал 1174 значащих члена.

Для 96 из них, соответствующих отражениям с малыми индексами *h* и *l*, были взяты расчетные значения структурных амплитуд. Знаки всех F_{hkl} были определены при помощи номографа, в основу которого положена номограмма Н. В. Белова [4]. Расчет проводился, исходя из значений x_J и y_J последнего варианта F_{h0l}-ряда и из усредненных значений y_J, полученных построением трехмерного ряда межатомных векторов и алгебраическим способом.

К сожалению, ряд не выявил максимумов, соответствующих атомам углерода. При данном отношении числа легких и тяжелых атомов в ячейке и их рассеиваю-

щих способностей это обстоятельство не является неожиданным. Действительно, амплитуда волны обрыва только от одного атома иода составляет 5 эл. / Å³. Вычисленная высота максимума, соответствующего атому углерода, равна 9 эл. / Å³. Этой же высоты достигают неровности фона в линейных сечениях F_{hkl}-ряда (рис. 8).

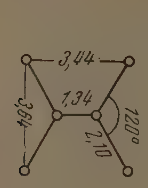


Рис. 6. Идеальная модель молекулы тетраиодэтилена, построенная на основании электронографических данных

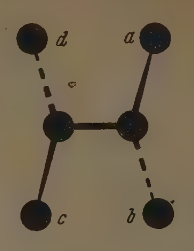


Рис. 7. Неплоская модель молекулы тетраиодэтилена. Атомы J находятся в вершинах ромбического тетраэдра. Внутримолекулярные расстояния J — — — J: $a - b = c - d = a - d = b - c$

Высоты максимумов в сечениях (рис. 8) составляют для J_1, J_2, J_3 и J_4 соответственно 110, 95, 107 и 98 эл. / Å³. Указанные сечения проходят, однако, не через центры атомов, а через точки $x_0 = m/48$ и $z_0 = n / 48$ (m и n — целые числа), наиболее близкие к центрам атомов. Фактические высоты максимумов J несколько больше и отличаются друг от друга меньше: J_1 — 111; J_2 — 102; J_3 — 109 и J_4 — 107 эл. / Å³, т. е. 107 ± 3 эл. / Å³.

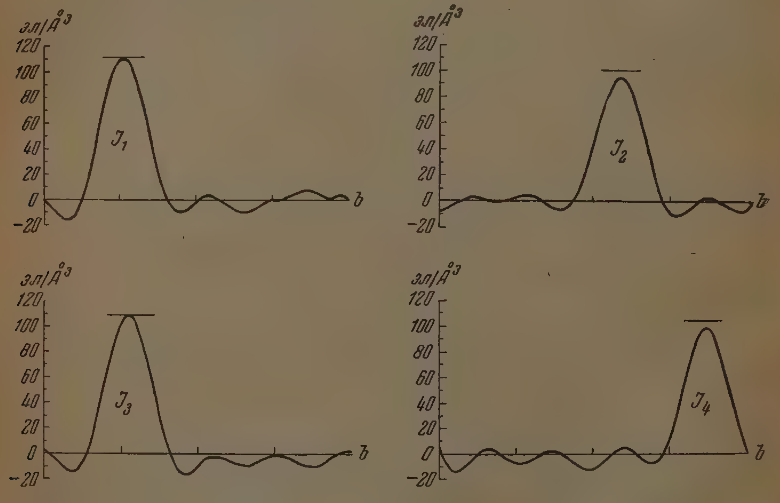


Рис. 8. Линейные сечения $\rho(x_0\ y\ z_0)$ трехмерного ряда электронной плотности, проходящие наиболее близко от центров атомов иода. Горизонтальными линиями показаны фактические высоты максимумов

Значения координат по трехмерному ряду электронной плотности, которые следует считать окончательными, приведены в табл. 1. Данным исследованием расстояния J — — — J определены с точностью ± 0,01 Å.

Точность определения координат атомов и значений электронной плотности, способ перевода значений $F_{изм}$ в абсолютную шкалу, алгебраи-

ческий способ определения y_J и другие вопросы методики будут рассмотрены отдельно.

Для точного определения координат максимумов трехмерного ряда электронной плотности был применен новый интерполяционный метод (о нем также см. в специальной работе, посвященной вопросам методики).

Описание структуры

Атомы J одной молекулы занимают вершины квадрата со стороной $3{,}64 \pm 0{,}01$ Å. Собственная симметрия молекулы mmm, симметрия ее в кристалле $\bar{1}$. Не выявленные построенными рядами атомы углерода должны находиться на одной из средних линий этого квадрата и на равных расстояниях от его центра (варианты а и б в табл. 2), совпадающего с центром симметрии кристалла. Принимая для длины связи C = C стандартное значение 1,34 Å, приходим к модели молекулы, показанной на рис. 9. Длина связи C — J оказывается равной 2,15 Å, т. е. на 0,03 Å меньше, чем в иодоформе. Это сокращение расстояния C — J полностью соответствует другим опытным данным: длина связи C — X (X — атом галогена) в структурах X — C — C уменьшается с увеличением кратности связи C — C.

Рис. 9. Модель молекулы тетраиодэтилена, построенная по данным рентгеноструктурного исследования. Межмолекулярные радиусы приняты равными 2,00 (R_J) и 1,80 (R_C) Å

Рассмотрим пространственные затруднения в молекуле тетраиодэтилена. Для этого следует исходить из плоской модели с углом J — C — J, равным 120°, и расстоянием C — J = = 2,15 Å, рассчитанным из опыта. Этот способ вполне оправдан, так как пространственные затруднения неспособны вызвать измеримые изменения длин связей [5].

Пространственные затруднения в случае такой модели очень неравномерны: во взаимно перпендикулярных направлениях атомы иода сжаты на $^1/_2\,(2R_J - 3{,}72) = 0{,}14$ Å и $^1/_2\,(2R_J - 3{,}49) = 0{,}26$ Å. Напротив, в опытной модели пространственные затруднения вдоль направления связи C = C и нормально к нему одинаковы: атомы J сжаты на $^1/_2\,(2R_J - 3{,}64) = 0{,}18$ Å. Таким образом, пространственные затруднения неспособны нарушить плоскостную конфигурацию молекулы, однако стремление их к выравниванию приводит к искажению угла J — C — J от 120 до 115,5°. Аналогичные явления в случае структур типа >C = C< являются общим правилом: хорошо известно стремление подобных молекул к сохранению плоскостной конфигурации.

Таблица 2

Координаты атомов в ангстремах

Молекула A (0 $^1/_2$ 0)				Молекула B ($^1/_2$ 0 0)			
Атом	x	y	z	Атом	x	y	z
1	1,32	1,19	—1,55	4	5,17	—0,56	0,38
2	2,36	2,61	1,97	7	6,21	1,01	—2,43
13	—1,32	3,26	1,55	16	9,93	0,56	—0,38
14	—2,36	1,84	—1,97	11	8,89	—1,01	2,43
C_1 (а)	0,68	2,11	0,08	C_2 (а)	6,87	0,08	—0,38
C_1' (а)	—0,68	2,35	—0,08	C_2' (а)	8,23	—0,08	0,38
C_1 (б)	—0,19	1,97	—0,65	C_2 (б)	7,74	0,29	—0,52
C_2' (б)	0,19	2,49	0,65	C_2' (б)	7,36	—0,29	0,52

Проекция структуры на грань *ac* схематически представлена на рис. 5. Как уже указывалось, четыре симметрически независимых атома J относятся к двум геометрическим тождественным молекулам, занимающим независимые центры симметрии 0 $^1/_2$ 0 и $^1/_2$ 0 0. Атомы, обозначенные на рис. 5 светлыми кружками, принадлежат молекулам, центры которых лежат при $y = 0$, черные кружки — атомы молекул с центрами при $y = {^1/_2}$. Координаты атомов J обеих молекул и два возможных варианта расположения атомов углерода в каждой даны в табл. 2.

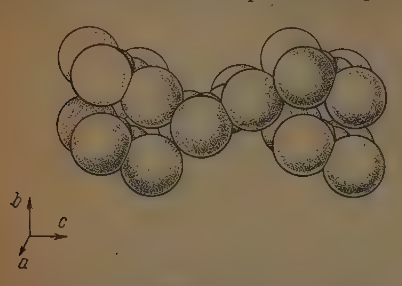


Рис. 10. Упаковка молекул в слое $0yz$

Молекулы *A* образуют слой $0yz$ симметрии $2_1/c$. Молекулы *B* образуют слой $^1/_2yz$ той же симметрии. Слои симметрически независимы. Аналогичное явление наблюдается также в структурах стильбена и толана [6].

Наклон молекул к грани *ac* сравнительно невелик: 27,5° для *A* и 28,0° для *B*. По характеру упаковки слои несколько различаются, однако плотность упаковки в обоих слоях оказывается одинаковой (см. ниже).

Упаковка молекул в слой $0yz$ иллюстрируется рис. 10. При построении приняты следующие значения межмолекулярных радиусов: $R_J = 2{,}00$ Å и $R_C = 1{,}80$ Å. Интересно отметить, что касания J — — — C и C — — — C отсутствуют. Крупные атомы J настолько сильно экранируют атомы C и двойную связь, что тетраиодэтилен, в частности, неспособен к полимеризации в отличие от других соединений с двойной связью. Упаковка молекул в проекции на грань *ac* показана на рис. 11.

Обратимся к рассмотрению межмолекулярных расстояний J — — — J. В данной структуре имеются 15 различных расстояний между соседними атомами J (из них одно внутримолекулярное). В слое $0yz$ эти расстояния таковы: 2 — 5 = 3,80, 5—13=4,20, 9—10′=4,38 и 10—13′=4,50 и 13—14′=4,50 Å (штрихами указаны атомы, выводимые трансляцией вдоль оси *b*). Таким образом, для среднего расстояния J — — — J в этом слое находим 4,28 Å.

В слое $^1/_2yz$ имеются следующие расстояния: 3 — 4 = 3,92; 3 — 11 = 4,21; 11—16′=4,38; 11—12′=4,40 и 12—15′=4,50 Å; среднее равно 4,28 Å.

Расстояния J — — — J между молекулами разных слоев таковы: 6 — 8′ = 3,88, 2 — 3 = 4,00, 1 — 4 = 4,09, 5 — 8′ = 4,58, 2 — 3′ = 4,83 и 2 — 4 = 4,84 Å; среднее составляет 4,37 Å.

Таким образом, наложение молекул разных слоев происходит с меньшей средней плотностью, чем упаковка их в слои. Коэффициент упаковки данной структуры равен 0,79*.

Как и в случае структуры иода [8], мы попытались выяснить форму атома J в молекуле. В данном случае она должна быть значительно более сложной, так как каждый атом J сжат в плоскости молекулы в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Так как направления сжатия образуют с валентной связью C — J разные углы, симметрия электронного облака атомов иода понижается до *m* (плоскость симметрии совпадает с плоскостью молекулы). Поскольку расположение атомов углерода неизвестно (связь C = C может располагаться вдоль одной из средних линий

* В предварительном сообщении об этой работе [7] некоторые межмолекулярные расстояния на рис. 1 и в тексте указаны неверно; пользуемся случаем, чтобы отметить эти опечатки.

квадрата), определить зависимость размера атома в данном направлении от угла, образуемого им с валентной связью, невозможно. Кроме того, эта зависимость и не была бы в данном случае однозначной, поскольку из-за понижения симметрии атома направление связи перестает быть особой линией. Размер атома следует характеризовать в зависимости от двух углов α и β; α соответствует наклону рассматриваемого направления к плоскости молекулы, β — угол между проекцией этого направления на плоскость молекулы и ее диагональю.

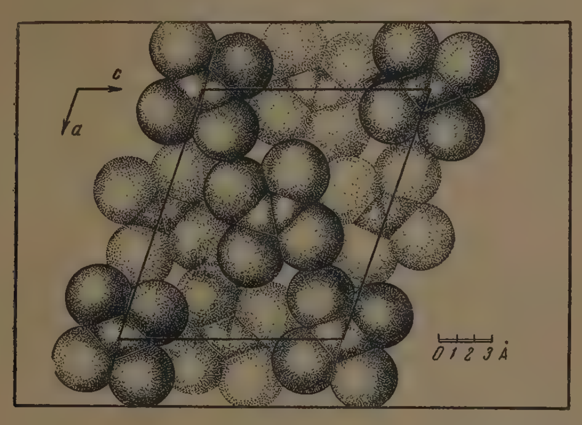


Рис. 11. Упаковка молекул в кристалле (вид вдоль оси b). Более сильно затушеваны молекулы с центрами при $y = {}^1/_2$

Нами было составлено 14 уравнений вида $R(\alpha,\beta) + R'(\alpha',\beta') = d(\mathrm{J}{-\!-\!-}\mathrm{J})$ по числу различных межмолекулярных расстояний. Полагая $R = R'$ при близких α' и α', β и β' удается получить неравенства $R > R'$, $R'' > R'''$ и т. д. Эти неравенства не позволяют найти определенные значения R, однако они вполне четко определяют ход изменения R с α и β. Оказалось, что атомы иода заметно сплющены в направлении, диагоналей молекулы ($R_{\alpha=0°,\ \beta=0°} = 1{,}85$ Å) и расширены в направлении перпендикулярном ее плоскости ($R_{\alpha=90°} = 2{,}25$ Å). Изменение R с α (при постоянном β) является монотонным; так, например, при $\beta = 0°$ (направление диагонали) R возрастает от 1,85 до 2,25 Å. В плоскости молекулы ($\alpha = 0°$) изменение R является менее резким и немонотонным: возрастание от 1,85 Å при $\beta = 0°$ до 2,15 Å при $\beta = 50$—$65°$ и падение до 1,95 Å при $\beta = 75$—$80°$. Интересно отметить, что атом иода, повидимому, имеет симметрию $2mm$, поскольку R при данном α изменяется примерно одинаково в обе стороны от диагонального направления. Несмотря на большое число различных расстояний J — — — J нельзя считать, что форма атома выяснена полностью, однако общий характер отклонения ее от сферической очевиден.

На примере структуры иода было показано, что атомы сильно сплющены в направлении валентной связи. В случае тетраиодэтилена появляется вторая причина отклонения формы атома от сферической. Этой причиной являются пространственные затруднения. Взаимное сжатие атомов иода в молекуле происходит под углами $\pm 135°$ к диагоналям квадрата и составляет ${}^1/_2\,(4{,}00 - 3{,}64) = 0{,}18$ Å. Сжатие должно привести к выпячиванию электронного облака в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы, при всех значениях β, т. е. к возрастанию $R(\alpha,\beta)$, с увеличением α. В плоскости молекулы пространственные затруднения должны привести к выпячиванию электронного облака в диагональном направлении. Размер атома иода должен быть увеличен в области от $\beta = -45°$ до $\beta = +45°$ и достигать максимального значения при $\beta = 0°$.

Химическая связь должна приводить к сплющиванию атома иода в направлении C — J, которое образует с диагональю квадрата сравнительно небольшой угол. Таким образом, в направлении, близком к диагонали квадрата, влияние валентной связи является противоположным влиянию пространственных затруднений при α, близких к нулю. В направлении, перпендикулярном к плоскости молекулы, оба фактора должны действовать в одну сторону.

Опыт полностью подтверждает это схематическое представление:

1) Атом иода особенно сильно расширен в направлении, перпендикулярном плоскости молекулы (примерно до 2,25 Å), т. е. в том направлении, где влияние валентной связи и пространственных затруднений оказывается одного знака.

2) В направлении диагонали наблюдается заметное сплющивание (примерно до 1,85 Å), однако не столь сильное, как в структуре иода. Следовательно, влияние валентной связи в этом направлении отчасти компенсируется противоположным влиянием пространственных затруднений.

Заключение

Целью проведенного исследования кристаллических структур тетраиодэтилена $CJ_2 = CJ_2$, иодоформа CHJ_3[3] и иода J_2[8] было выяснение формы атома иода. Действительно, положение кристаллохимии о постоянстве межмолекулярных радиусов является только первым приближением. Уже из самых общих теоретических соображений и результатов наиболее тщательных структурных исследований следует, что поверхность минимума потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия не может являться сферической (вернее, «складываться» из шаровых сегментов). Для установления характера зависимости размера атома от направления, очевидно, необходимо исследовать структуры с большим числом однотипных расстояний, т. е. начинать работу в этом направлении со структур с большим числом независимых межмолекулярных расстояний между атомами одного элемента.

Причина выбора нами иодсодержащих соединений состояла в том, что атомы иода являются легко деформируемыми, так что различие межмолекулярных расстояний J — — — J должно быть особенно заметным. Кроме того, из-за большого размера атомов иода и экранирования ими других атомов в структурах иодсодержащих соединений должно иметься большое число межмолекулярных касаний J — — — J. Поставленная задача, естественно, потребовала предельно точного измерения расстояний, что сделало необходимым применение трехмерных рядов.

В структуре тетраиодэтилена осуществляются только касания J — — — J. Кроме того, проведение анализа формы атома иода облегчается сравнительной простотой молекулы. Число независимых межмолекулярных расстояний J — — — J равно 14; различие их достигает 1 Å.

Весьма существенным было повторение и проверка прежнего исследования кристаллической структуры иода [8]. Оказалось, что и в этом наиболее простом случае форма атома значительно отличается от сферической, причем наблюдаемое отличие объясняется той же простой схемой, что и для тетраиодэтилена.

Для иодоформа [3] анализ межмолекулярных расстояний J — — — J не проводился из-за малого их числа, а также из-за более сложной формы молекулы.

Другим интересовавшим нас вопросом было выяснение влияния пространственных затруднений на конфигурацию молекулы. Исследование структуры тетраиодэтилена показало, что даже весьма значительные пространственные затруднения (сокращение внутримолекулярного расстояния J — — — J на 0,4 Å) неспособны нарушить плоскую конфигурацию, характерную для производных этилена, а приводят лишь к искажению

валентных углов в плоскости молекулы. Кроме того, пространственные затруднения оказывают влияние и на форму атома иода (см. выше).

Напротив, молекула иодоформа, несмотря на наличие таких же пространственных затруднений, сохраняет идеальные значения всех валентных углов и идеальную конфигурацию (тетраэдр симметрии 3 *m*). Простой силовой анализ показывает, что в этом случае отталкивание J — — — J внутри молекулы уравновешивается отталкиванием J — — — H (если принять, что силы отталкивания пропорциональны сокращениям соответствующих расстояний независимо от типа касающихся атомов). Поэтому пространственные затруднения не могут исказить валентных углов, а приводят лишь к деформации электронных облаков. По сокращениям внутримолекулярных расстояний J — — — J и J — — — H был определен межмолекулярный радиус «свободного атома» иода, т. е. половина того расстояния, на котором должны располагаться (при тех же термодинамических условиях) атомы иода, если их электронные облака не деформируются влиянием химической связи, пространственных затруднений и других сил.

Проведенное исследование показало полную целесообразность постановки вопроса об отклонении формы атомов от сферической и о роли пространственных затруднений (наряду с длинами связей и валентными углами) в определении конфигурации молекулы.

Выводы

1) Проведено полное рентгеноструктурное исследование кристаллической структуры тетраиодэтилена C_2J_4. Координаты атомов иода определены построением трехмерного ряда электронной плотности. Приблизительное положение атомов C найдено из кристаллохимических соображений.

2) Дано описание структуры. Рассмотрен вопрос о влиянии пространственных затруднений на конфигурацию молекулы. Проведен анализ межмолекулярных расстояний J — — — J и установлен общий характер отклонения формы атома иода от сферической.

Академия наук СССР
Институт органической химии
Москва

Поступила
5. IX. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. H. De Lazlo, Nature, **135**, 474, 1935.
2. А. И. Китайгородский, ЖЭТФ, **21**, 474, 1935.
3. Т. Л. Хоцянова, А. И. Китайгородский, Ю. Т. Стручков, Журн. физ. химии, **27**, 647, 1953.
4. Н. В. Белов, ДАН, **59**, 487, 1948.
5. А. И. Китайгородский, Изв. АН СССР, сер. физ., **15**, 157, 1951.
6. J. M. Robertson, J. Woodward, Proc. Roy. Soc. A., **162**, 568, 1937; **164**, 436, 1938.
7. Т. Л. Хоцянова, А. И. Китайгородский и Ю. Т. Стручков, ДАН, **85**, 785, 1952.
8. А. И. Китайгородский, Т. Л. Хоцянова, Ю. Т. Стручков, Журн. физ. химии, **27**, 780, 1953.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ КАДМИЯ В УСЛОВИЯХ САМОРАСТВОРЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

I. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОТЫ и pH РАСТВОРА ПРИ ПОСТОЯННОЙ ОБЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОЛИТА

Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева

Саморастворение металлов в растворах электролитов представляет собой сопряженный процесс, в котором анодное окисление металлических атомов сопровождается и компенсируется катодным восстановлением ионов водорода, молекул кислорода или другого деполяризатора.

В предыдущих работах на примере свинца и никеля было показано [1—3], что саморастворение чистых металлов с однородной поверхностью протекает в условиях водородной деполяризации по электрохимическому механизму. Согласно последнему скорость каждой из одновременно протекающих на электроде нескольких реакций, составляющих сопряженный процесс саморастворения, зависит от величины потенциала электрода и не зависит от протекания других реакций. Взаимная связь между этими реакциями определяется только тем, что каждая из них отдает или получает электроны от электрода и тем влияет на установление скачка потенциала, величиной которого, в конечном счете, определяется каждая из них. При таком механизме знание кинетики электрохимических реакций, составляющих сопряженный процесс саморастворения, даст возможность определить скорость саморастворения и величину стационарного потенциала саморастворяющегося металла.

Применение законов электрохимической кинетики к процессу саморастворения чистых металлов в растворах электролитов находит все большее подтверждение. В последнее время эти представления успешно были использованы при интерпретации результатов саморастворения ртути в условиях кислородной деполяризации [4, 5].

В настоящей работе сделана попытка применить указанные представления к процессу саморастворения кадмия в кислых растворах электролитов. Учитывая электроотрицательную природу этого металла, процесс саморастворения можно представить в виде следующих реакций:

$$Cd \rightleftarrows Cd^{++} + 2e \qquad (1)$$

и

$$2H^+ + 2e \rightarrow H_2. \qquad (2)$$

Из приведенной схемы следует, что в балансе электрических зарядов, определяющем устойчивость стационарного потенциала кадмия в кислых водных растворах, наряду с реакциями ионизации и осаждения, относящимися к собственным ионам, необходимо учитывать реакцию разряда ионов водорода.

Пользуясь ранее принятыми обозначениями, условия стационарности можно выразить следующим уравнением:

$$F_1 - F_2 = F_3, \qquad (3)$$

где F_1 и F_2 — соответственно скорости ионизации и осаждения атомов электродного металла, а F_3 — скорость разряда ионов водорода.

Для правильного подхода к решению поставленной задачи существенным является вопрос о соотношении скоростей различных электродных реакций, составляющих процесс саморастворения. Об одной из этих реакций — выделении водорода — известно [6], что она протекает на кадмиевом электроде с большим перенапряжением. О скорости реакций, относящихся к собственным ионам кадмия (ионизация и осаждение), прямых

надежных экспериментальных данных нет. Однако о порядке величины этих скоростей можно судить по поведению стационарного потенциала этого металла в различных условиях опыта.

Механизм установления и поддержания стационарного потенциала должен быть различным при различном соотношении скоростей рассматриваемых реакций. Принципиально возможны два случая:

1. Скорости образования и осаждения ионов электродного металла велики и значительно превосходят скорость разряда иона водорода. В этом случае, подобно тому как это имело место для свинца, в балансе электрических зарядов на электроде скоростью последней реакции можно пренебречь и уравнение (3) записать в следующем виде:

$$F_1 = F_2. \tag{4}$$

У поверхности электрода будет успевать устанавливаться равновесие относительно собственных ионов, концентрацией которых, в конечном счете, будет определяться величина стационарного потенциала. В этом случае значение стационарного потенциала должно зависеть от условий диффузии ионов металла в объем раствора. Скорость саморастворения, в свою очередь, должна определяться кинетикой выделения водорода и величиной стационарного потенциала и, следовательно, также будет изменяться с изменением условий диффузии.

2. Скорость ионизации атомов металла мала (требует заметной энергии активации) и сравнима с таковой для разряда ионов водорода. В этом случае, подобно тому как это имело место для никеля, обратной реакцией — осаждением ионов металла, — можно пренебречь и уравнение (3) записать в следующем виде:

$$F_1 = F_3. \tag{5}$$

Стационарный потенциал и скорость саморастворения однозначно будут определяться только соотношением скоростей реакций, входящих в уравнение (5), и не должны зависеть от условий диффузии и перемешивания.

В работе [7] исследовалось влияние перемешивания на величину стационарного потенциала кадмия; авторы нашли, что эта величина или совершенно не изменялась в результате перемешивания, или наблюдались небольшие эффекты, обратные по своему знаку ожидаемым. Аналогичные результаты были получены нами.

Мак-Аулей, Уайт и Спунер [8] провели анализ на содержание ионов кадмия у границы раздела металл/раствор. Согласно их данным, после пребывания электрода в течение 2 недель в разбавленном растворе хлорида вблизи электрода была обнаружена концентрация ионов кадмия, почти в 100 раз меньшая, по сравнению с равновесной.

На основании этих данных необходимо признать, что установление и поддержание стационарного потенциала на кадмиевом электроде, находящемся в контакте с раствором электролита, осуществляется по второму из рассмотренных механизмов. Предположение [7] о наличии в данном случае особого механизма, поддерживающего равновесную концентрацию ионов электродного металла у его поверхности, не имеет убедительных оснований. Процесс саморастворения кадмия в кислых растворах электролитов в соответствии с уравнением (5) полностью должен определяться кинетикой реакций ионизации атомов металла и разряда ионов водорода. Изменение кинетики этих реакций с изменением состава раствора неизбежно должно приводить к изменению скорости саморастворения и величины стационарного потенциала.

Интерес, проявленный к кадмию в данном исследовании, определялся положением точки нулевого заряда этого металла, которая, как известно, лежит далеко в отрицательной области [9]. Благодаря последнему обстоятельству поверхность кадмия в рассматриваемых условиях саморастворения заряжена положительно. Как известно из многочисленных работ в области электрокапиллярных явлений, знак заряда поверхности металла оказывает существенное влияние на взаимодействие электрода с раствором и строение двойного электрического слоя на границе металл/раствор. В то время как в случае отрицательно заряженных поверхностей

взаимодейтвие электрода с присутствующими в растворе ионами, как правило, определяется силами электростатического притяжения и отталкивания, в случае поверхностей, заряженных положительно, необходимо учитывать силы специфического взаимодействия между поверхностным слоем атомов металла и анионами раствора. Как показали наши исследования [6], специфическая абсорбция анионов на поверхности электрода приводит к изменению структуры двойного слоя и распределения потенциала на границе металл/раствор. Все это должно сказаться на скоростях интересующих нас электродных реакций — разряда ионов водорода и ионизации металлических атомов, а в результате и на кинетике саморастворения и значении стационарного потенциала. При рассмотрении зависимости скорости саморастворения и стационарного потенциала кадмиевого электрода от состава раствора необходимо, следовательно, принимать во внимание не только изменение концентрации ионов водорода, но и изменение концентрации и природы и присутствующих в растворе анионов.

Влияние концентрации и природы анионов на процесс саморастворения металлов неоднократно наблюдалось на опыте. Известно, что коррозия некоторых металлов в кислых растворах зависит не только от концентрации водородных ионов, но и от концентрации и природы присутствующих в растворах анионов. Особенно заметное влияние на коррозию оказывают галоидные ионы. В частности, в многочисленных работах показано ускоряющее действие иона хлора на коррозию ряда металлов. В то же время имеются данные, показывающие, что ион иода с успехом может применяться в качестве ингибитора при коррозии железа и стали. В последние годы появились работы, посвященные выяснению механизма ингибирующего действия этого иона. З. А. Иофа и Л. А. Медведева [10], исследуя влияние ионов иода на скорость растворения железа в кислых растворах, пришли к выводу, что в этих условиях на электроде образуется пленка из химического соединения иода с железом, которая пассивирует поверхность металла, покрывая ее невидимым слоем.

Имеются некоторые данные, указывающие на влияние концентрации и природы аниона на скорость саморастворения и величину стационарного потенциала кадмия в водных растворах электролитов [7].

В настоящей работе была поставлена задача — выяснение механизма саморастворения кадмия и установление зависимости между кинетикой этого процесса и кинетикой сопряженных реакций.

Экспериментальная часть

Опыты проводились в приборе, схематическое изображение которого показано на рис. 1. Кадмиевый электрод, с которым проводились измерения, помещался в ячейке A; в ячейке B находился вспомогательный электрод, служивший анодом при поляризации; потенциал измерялся против обратимого водородного электрода в том же растворе, помещавшемся в ячейке C. Для того чтобы исключить влияние посторонних деполяризаторов, все опыты проводились в атмосфере водорода при закрытом кране K, отделявшем анодное пространство от катодного. Раствор в ячейках A и C насыщался электролитическим водородом, подвергавшимся предварительной очистке по методу, описанному ранее [6]. В качестве электродов использовались стержни из спектрально чистого кадмия; метод очистки и приготовление электродов описаны нами в предыдущей статье [6]. Для приготовления растворов использовалась вода двойной дистилляции. Химически чистые HCl и H_2SO_4 перед употреблением подвергались дополнительной очистке путем перегонки. KCl очищался двукратной перекристаллизацией. Раствор электролита перед введением в основную ячейку помещался в ячейку M, где подвергался предварительной катодной поляризации с вспомогательным кадмиевым электродом и насыщался водородом. После помещения испытуемого кадмиевого электрода в ячейку A туда вводился раствор из ячейки M, который затем в течение 6 час. насыщался водородом, при одновременной катодной поляризации электрода.

Для всех опытов был установлен один и тот же порядок измерений: вначале снималась кривая перенапряжения водорода, затем ток выключался и определялось значение стационарного потенциала. После этого снималась анодная $\varphi - \lg i$ кривая. Воспроизводимость результатов измерений во всех случаях была удовлетворительной. Типичная кривая, полученная в результате этих измерений, приведена на рис. 2.

Пунктирная горизонтальная линия, отделяющая катодную область от анодной, совпадает со значением стационарного потенциала. Выше этой линии расположена катодная кривая, характеризующая зависимость скорости выделения водорода от потенциала. Типичный для кадмиевого электрода перепад катодной кривой, обозначенный на рисунке в виде $\Delta\eta$, обязан своим происхождением адсорбции анионов, увеличивающей скорость катодного процесса. Анодная кривая расположена на рисунке ниже линии стационарного потенциала.

Скорость саморастворения определялась по количеству ионов кадмия, перешедших в раствор за определенный промежуток времени. Последнее находилось полярографическим методом. Рассчитанная в единицах электрического тока, найденная экспериментально скорость саморастворения во всех случаях удовлетворительно совпадала с плотностью тока, соответствущего пересечению катодной и анодной поляризационных кривых.

Из этого совпадения однозначно следует, что саморастворение кадмия в исследованных нами растворах осуществлялось по электрохимическому механизму.

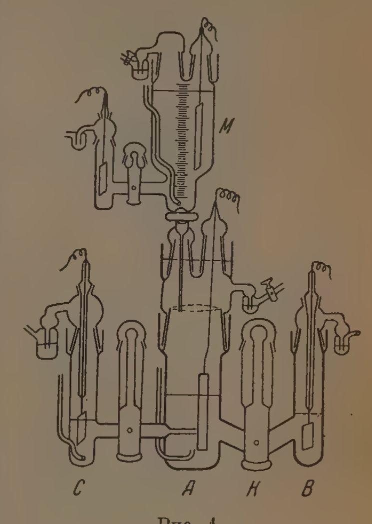


Рис. 1

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В проведенных опытах была исследована зависимость скорости катодного и анодного процессов на кадмиевом электроде, величины стационарного потенциала и скорости саморастворения этого металла от концентрации электролита.

Влияние концентрации кислоты было исследовано на примере растворов H_2SO_4 и HCl. В случае растворов H_2SO_4 кривые перенапряжения водорода и значения стационарных потенциалов были измерены при пяти различных концентрациях (10,0; 1,0; 0,1; 0,01 и 0,001 N), а анодные кривые только при первых трех. В опытах с растворами HCl концентрация изменялась от 0,001 до 6,5 N. Результаты, полученные в опытах с серной кислотой, после приведения их к одному и тому же потенциалу помещены на рис. 3. На рис. 4 и 5 приведены результаты, показывающие зависимость скорости саморастворения и величины стационарного потенциала кадмия в тех же растворах.

Как видно из данных рис. 3, точки, характеризующие скорость анодного процесса при различных потенциалах в 1,0 и 0,1 N растворах H_2SO_4, удовлетворительно укладываются на одну и ту же тафелевскую прямую с наклоном, равным 0,030. Стационарные потенциалы для более разбавленных растворов (0,01 и 0,001 N), также хорошо совпадают с экстраполированным продолжением той же прямой. Таким образом, в растворах серной кислоты с содержанием последней от 1,0 до 0,001 N скорость анодного растворения кадмия не зависит от концентрации раствора. Наблюдаемое изменение скорости саморастворения и величины стационарного потенциала целиком определяются соответствующим изменением скорости катодного процесса разряда ионов водорода. Катодные кривые, в отличие от анодных, очень сильно смещаются одна относительно

другой с изменением концентрации: чем выше концентрация кислоты, тем больше соответствующая катодная кривая смещена в анодную сторону, и, следовательно, тем больше сдвинут в том же направлении потенциал, при котором она пересекает анодную кривую. В конечном счете, это обуславливает наблюденную концентрационную зависимость для стационарного потенциала и скорости саморастворения кадмия. Увеличение скорости выделения водорода с увеличением концентрации кислоты в первую очередь является следствием повышения концентрации ионов водорода. Однако, как видно из рис. 2 и 3, это не является единственной причиной сдвига катодных кривых с концентрацией. В случае кадмия необходимо принимать во внимание также изменение этой реакции с адсорбцией анионов. Значение этого эффекта хорошо видно из кривых, приведенных на рис. 2. В отсутствие адсорбции анионов катодная кривая, сохраняя прямолинейный ход во всем исследованном интервале плотностей тока, должна была бы пересечь анодную кривую в точке B. Вызываемое адсорбцией увеличение скорости выделения водорода приводит к смещению точки пересечения в сторону более положительных потенциалов и бóльших плотностей тока (точка A). В случае 1,0 N серной кислоты это соответствует увеличению скорости саморастворения почти в 8,5 раза.

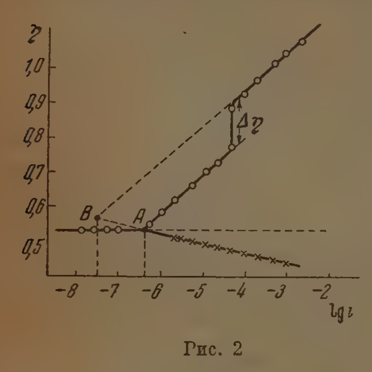


Рис. 2

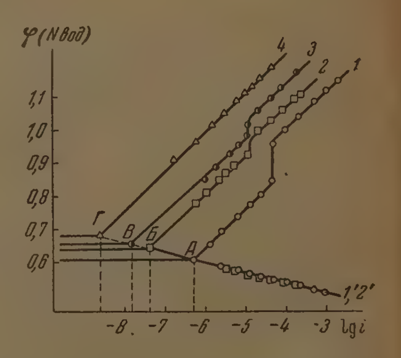


Рис. 3. Зависимость логарифма скоростей катодного выделения водорода и анодного растворения металла на кадмиевом электроде от потенциала в растворах различных концентраций. *1*, *2*, *3* и *4* — катодные кривые, относящиеся соответственно к растворам 1,0, 0,10, 0,01 и 0,001 N концентраций. *1′* и *2′* — анодные кривые, полученные при первых двух концентрациях: ○ — данные, относящиеся к 1,0 N H_2SO_4, и □ — данные, относящиеся к 0,1 N H_2SO_4. A, $Б$, $В$ и $Г$ — значения стационарных потенциалов и токов саморастворения, относящихся соответственно к тем же концентрациям

Зная зависимость скорости выделения водорода от концентрации кислоты и используя уравнение (5), можно получить соответствующую зависимость для величины стационарного потенциала и скорости саморастворения кадмия, которая, как было показано нами ранее, будет иметь следующий вид [11]:

$$\varphi_{\text{ст}} = \frac{bb'}{b+b'} \lg [H^+] + \frac{bb'}{b+b'} \left(\frac{1}{b} - \frac{F}{RT}\right) \psi_1 + \text{const}, \quad (6)$$

где b и b' — соответственно значения наклонов полулогарифмических кривых для катодного и анодного процессов; ψ_1 — потенциал на расстоянии одного ионного радиуса от поверхности металла. В обычных условиях ψ_1 характеризует степень диффузности двойного электрического слоя. Однако в случае заметной специфической адсорбции заряженных частиц

величина этого потенциала должна определяться в основном количеством адсорбированных ионов. Естественно предположить, как это сделано в работе З. А. Иофа, Б. Н. Кабанова, Е. М. Кучинского и Ф. Чистякова [12], что величина дополнительного ψ_1-потенциала, возникающего в результате адсорбции анионов поверхностью, пропорциональна наблюдаемому перепаду перенапряжения между верхней и нижней ветвями соответствующей кривой. Изменение последней величины с концентрацией кислоты приведено в табл. 1.

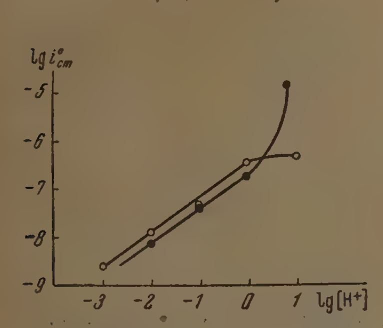


Рис. 4. Зависимость скорости саморастворения кадмия от концентрации кислоты в логарифмической шкале. ○ — в растворах H_2SO_4; ● — в растворах HCl

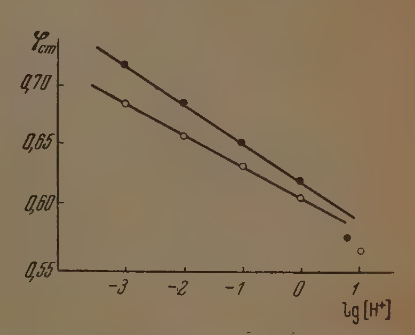


Рис. 5. Зависимость величины стационарного потенциала кадмия от логарифма концентрации кислоты. ○ — в растворах H_2SO_4; ● — в растворах HCl

Наблюдаемая в этом случае зависимость в первом приближении может быть выражена следующим уравнением

$$\Delta\eta = A + \mu \lg [SO_4''],$$

где A и μ — постоянные.

При этих условиях, принимая во внимание изложенное выше, можно записать

$$\psi_1 = \lg [SO_4'']^{\mu} = \lg [H^+]^{\mu_1}. \qquad (7)$$

Подставляя (7) в (6) и делая некоторые преобразования, получим уравнение, непосредственно связывающее величину стационарного потенциала с концентрацией водородных ионов в растворе

$$\varphi_{ст} = \frac{bb'}{b + b'} \lg [H^+]^{\beta} + \text{const}. \qquad (8)$$

Подобным же образом можно получить уравнение, связывающее скорость саморастворения с концентрацией, которое будет иметь вид:

$$v = k\, [H^+]^{\frac{b}{b+b'}\beta}. \qquad (9)$$

По нашим опытным данным для растворов H_2SO_4 $b = 0{,}115$, $b_1 = 0{,}030$ и $\beta = 1{,}087$.

Подставляя эти значения в уравнение (8) и (9), получим

$$\varphi_{ст} = 0{,}028 \lg [H^+] + \text{const}, \qquad (10)$$

$$v = k\, [H^+]^{0{,}790}. \qquad (11)$$

Зная стационарный потенциал и скорость саморастворения для одной концентрации, можно, пользуясь этими уравнениями, вычислить соответ-

ствующие величины для других концентраций. Результаты таких расчетов приводятся в табл. 2.

Входящая в уравнения (8) и (9) величина β, зависящая от природы аниона и, в первую очередь, от его адсорбируемости на данном электроде, вычислялась из величины $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial \lg[H^+]}\right)_i$ для катодных кривых. При переходе от серной к соляной кислоте постоянная β возрастает с 1,087 до 1,70.

Как видно из табл. 2, в рассматриваемой области концентраций H_2SO_4 и в разбавленных растворах HCl ($\leqslant$1,0 N) имеет место удовлетворительное совпадение между опытными значениями стационарного потенциала и скорости саморастворения кадмия и их значениями, рассчитанными по формулам (10) и (11).

Таблица 1

Концентрация H_2SO_4 в г-экв./л	Перепад перенапряжения в вольтах
1,0	0,125
0,1	0,53
0,01	0,20

Рассмотренная зависимость стационарного потенциала и скорости саморастворения целиком определяется изменением скорости катодной реакции. Скорость анодной реакции в этой области концентраций остается не зависимой не только от содержания кислоты в растворе, но и от ее природы. Как видно из рис. 6, переход от 1,0 N H_2SO_4 к 1,0 N HCl не приводит к сдвигу анодной кривой, хотя катодные кривые при этом заметно различаются между собой.

Картина несколько изменяется при переходе к более высоким концентрациям. В случае H_2SO_4 переход от 1,0 к 10,0 N раствору сопровождается заметным изменением кинетики обеих рассматриваемых электродных реакций (рис. 7). Это изменение проявляется в уменьшении наклона

Таблица 2

Кислота	β	Концентрация г-экв./л	Стационарный потенциал против норм. водородного электрода		Скорость саморастворения в электрических единицах	
			Измерено	Вычислено по ур-нию (10)	Измерено	Вычислено по ур-нию (11)
H_2SO_4	1,087	0,001	—0,686	—0,683	$4{,}0\cdot10^{-9}$	$4{,}2\cdot10^{-9}$
		0,01	—0,656	—0,657	$2{,}7\cdot10^{-8}$	$2{,}3\cdot10^{-8}$
		0,10	(0,631)	(—0,631)	$(1{,}42\cdot10^{-7})$	$(1{,}42\cdot10^{-7})$
		1,00	—0,603	—0,605	$6{,}3\cdot10^{-7}$	$8{,}7\cdot10^{-7}$
		10,0	—0,576	—0,579	$6{,}5\cdot10^{-7}$	$5{,}4\cdot10^{-6}$
HCl	1,7	0,001	—0,718	—0,718	—	—
		0,01	—0,686	—0,679	$1{,}7\cdot10^{-9}$	$1{,}23\cdot10^{-9}$
		0,10	(—0,640)	(—0,640)	$(2{,}5\cdot10^{-8})$	$(2{,}5\cdot10^{-8})$
		1,0	—0,595	—0,601	$1{,}66\cdot10^{-7}$	$5{,}14\cdot10^{-7}$

катодной кривой и заметном смещении в сторону более положительных потенциалов анодной кривой. Как видно из рис. 4, в результате такого смещения в этой области концентраций наблюдается отклонение соответствующей кривой от своего прямолинейного хода, равносильное уменьшению скорости саморастворения кадмия. В растворах HCl дальнейшее увеличение концентрации проявляется также на кинетике обоих процессов (рис. 8). Однако в этом случае уменьшение наклона катодной кривой делается заметным уже в растворе 1,0 N концентрации. Переход

к 6,5 N раствору сопровождается резким ускорением катодного и анодного процессов, вызывающим возрастание скорости саморастворения (рис. 4).

Влияние pH раствора было исследовано в подкисленных растворах KCl при постоянной общей концентрации электролита и различном соотношении между содержанием кислоты и нейтральной соли. Общее содержание электролита в растворе соответствовало 1,0 N концентрации, а содержание кислоты варьировалось от 0,01 до 0,9 N.

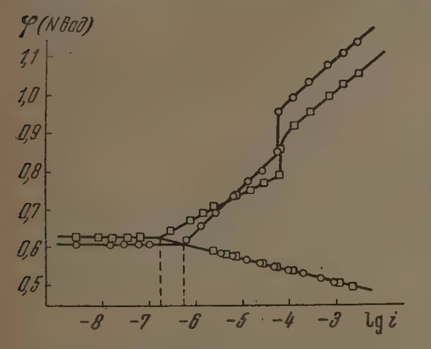


Рис. 6. φ — lg i — кривые для катодного и анодного процессов в растворах: ○ — H_2SO_4 и □ — HCl 1,0 N концентрации

Рис. 7. Зависимость логарифма скоростей катодного и анодного процессов в растворах H_2SO_4 1,0 N (кривые *1* и *1′*) и 10,0 N (кривые *2* и *2′*) концентраций; φ — концентрация против нормального водородного электрода

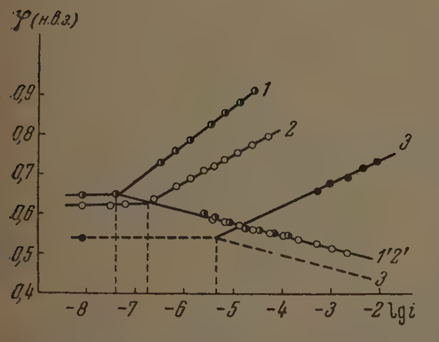


Рис. 8. φ — lg i — кривые для катодного и анодного процессов в растворах HCl различных концентраций. ◐ — 0,1 N; ○ — 1,0 N и ● — 6,5 N

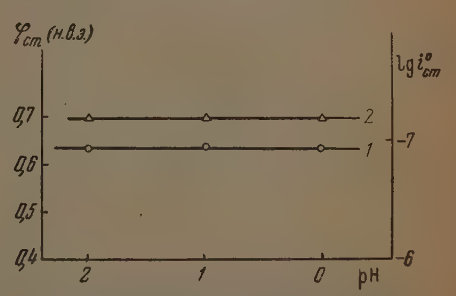


Рис. 9. Зависимость величины стационарного потенциала (кривая *1*) и скорость саморастворения (кривая *2*) от pH раствора

Полученные результаты в виде кривых приведены на рис. 9. Как видно из приведенных данных, скорость саморастворения и величина стационарного потенциала кадмия при этих условиях не зависят от концентрации ионов водорода в растворе. Этот результат делается понятным из рассмотрения соответствующих анодных и катодных кривых.

Из данных, приведенных на рис. 10, видно, что результаты, относящиеся к анодной поляризации электрода, во всех трех исследованных растворах хорошо укладываются на одну общую кривую с прежним наклоном, равным 0,030. Из этого можно сделать вывод, что изменение pH раствора в этом случае также совершенно не сказывается на протекании анодного процесса ионизации атомов электродного металла.

Данные, относящиеся к катодной поляризации для растворов, соответствующих 0,01 и 0,1 N содержанию кислоты, также хорошо совпадают между собой, давая одну общую кривую с наклоном $\approx 0{,}115$. Катодная

кривая, полученная в растворе с меньшим pH (0,99 *N* HCl), имеет более низкий наклон и пересекается с первой только в одной точке, совпадающей со значением стационарного потенциала. Результат такого совпадения точек пересечения анодных и катодных кривых для всех трех исследованных растворов обуславливает независимость скорости саморастворения и величины стационарного потенциала кадмия от pH раствора (рис. 9).

Таким образом, для кадмия имеется область pH, в которой его поведение в условиях саморастворения целиком определяется только общей концентрацией электролита в растворе. Можно предполагать, что такая зависимость может наблюдаться также при саморастворении других металлов, близких по своим свойствам к кадмию. Влияние общей концентрации электролита на скорость растворения кадмия хорошо также видно из рис. 10, на котором сопоставлены данные поляризационных измерений для растворов одинаковой кислотности, отличавшихся по содержанию нейтральной соли. Из этого сопоставления видно, что наблюдаемое различие полностью обуславливается изменением кинетики катодного процесса выделения водорода. При постоянной общей концентрации электролита переход от чистых кислот к растворам, содержавшим смеси кислоты и нейтральной соли, приводит к тому, что скорость выделения водорода становится почти независимой от концентрации водородных ионов в растворе. Введение нейтральной соли, таким образом, больше всего сказывается в растворах с малым содержанием кислоты (0,01 *N*) и почти совершенно не сказывается в тех случаях, когда концентрация кислоты приближается к заданной концентрации смешанного электролита.

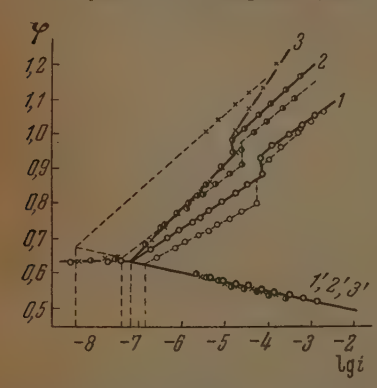


Рис. 10. φ — lg *i* — кривые для катодной и анодной поляризации в растворах с различными pH. ○ — 0,99 *N* HCl + +0,01 *N* HCl; ◑ — 0,1 *N* HCl + 0,9 *N* KCl; × — 0,01 *N* HCl + 0,99 *N* KCl. Пунктиром даны кривые: *1* — 1,0 *N* HCl; *2* — 0,1 *N* HCl, *3* — 0,01 *N* HCl. φ — концентрация против нормального водородного углерода

Выводы

1. Исследовано электрохимическое поведение кадмия в кислых водных растворах электролита; показано, что саморастворение этого металла в указанных условиях осуществляется по электрохимическому механизму.

2. Величина стационарного потенциала и скорость саморастворения кадмия в кислых растворах существенно зависят от природы и концентрации анионов. В значительном интервале pH (от 2 до 0) значение стационарного потенциала и скорости саморастворения определяются общей концентрацией электролита и не зависят от концентрации ионов водорода в растворе.

3. В области малых и средних концентраций серной и соляной кислот и их подкисленных солей зависимость скорости саморастворения и величины стационарного потенциала от состава раствора полностью определяется соответствующей зависимостью для скорости выделения водорода. Скорость анодного растворения металла в этих условиях не зависит от природы и концентрации электролита.

4. Влияние концентрации и природы анионов на кинетику выделения водорода, скорость саморастворения металла и значение стационарного потенциала объяснено адсорбцией последних поверхностью электрода, приводящей к изменению структуры двойного электрического слоя.

5. С учетом адсорбируемости анионов сделана попытка количественного расчета величины стационарного потенциала и скорости саморастворения для различных концентраций чистых кислот. Проведенные расчеты дали удовлетворительное совпадение с экспериментом.

6. Показано, что при рассмотрении электрохимического поведения металла в условиях саморастворения необходим учет положения точки нулевого заряда последнего.

Физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
8. X. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 15, 346, 1941.
2. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, ДАН, 38, 446, 1941.
3. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, ДАН, 33, 451, 1941.
4. И. А. Багоцкая, Журн. физ. химии, 25, 450, 1951.
5. И. А. Багоцкая, Журн. физ. химии, 26, 659, 1952.
6. Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева, Журн. физ. химии, 25, 1355, 1951.
7. O. Gatty a. E. C. K. Spooner, The Electrode Potential Behavior of Corroding Metals in Aqueous Solutions, Oxford, 1933, стр. 381.
8. McAulay, Whitea. Spooner, Nature, Dec., 18-th 1930.
9. Т. И. Борисова и Б. В. Эршлер, Журн. физ. химии, 24, 337, 1950.
10. З. А. Иофа и Л. А. Медведева, ДАН, 69, 213, 1949.
11. Я. М. Колотыркин, Журн. физ. химии, 25, 1248, 1951.
12. З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Е. М. Кучинский и Ф. Чистяков, Журн. физ. химии, 13, 1105, 1939.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ ПЕРМАНГАНАТОМ МЕТОДОМ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

А. Г. Шафигуллин

При исследовании кинетики реакций окисления щавелевой кислоты при помощи фотоэлектрического компенсационного метода мы обнаружили исключительно интересное явление*, смысл которого не укладывается в рамки обычных кинетических законов [1]. Это нас побудило искать другой метод. В качестве нового метода мы избрали метод изучения спектров поглощения реагирующих смесей в ходе химического превращения.

Уже в 1881 г. Хартли было установлено, что органические соединения по их отношению к свету можно разбить на две категории: на поглощающие сплошь лучи какого-нибудь конца спектра, начиная с определенной длины волны, и на поглощающие лишь какие-нибудь более или менее узкие участки спектра. Хартли, на основании своих наблюдений, сделал предположение, что избирательное поглощение есть результат ритмичных внутримолекулярных движений, вызываемых по большей части присутствием двойных связей и особым их расположением.

На основании исследований Бэли [3], Р. Колли [4] и Н. А. Валяшко [5, 6] уничтожается принципиальное различие между избирательным и сплошным поглощением реагирующей смеси.

Несмотря на то что мы в данное время располагаем несколькими методами для изучения кинетических кривых, вопрос о природе и ходе образования промежуточных продуктов остается открытым, и попытки решить его на основании того экспериментального и теоретического материала, который имеется в фундаментальных исследованиях ряда авторов, не привели до сих пор к положительным результатам.

Это происходит потому, что спектры поглощения многоатомных молекул очень сложны.

А. В. Бабаева [7, 8] при изучении спектров поглощения ацидо- и амино-комплексов двухатомной платины показала, что у бромплатината калия имеются три полосы абсорбции.

А. Смакула [9], изучая спектры поглощения, пришел к выводу, что на молярную рефракцию влияют интенсивность и положение длинноволновых полос поглощения. Повышенное значение молярной рефракции может быть вызвано сдвигом полос поглощения в сторону длинных волн или же их повышенной интенсивностью.

М. У. Белый, И. И. Кондиленко и А. А. Шишловский [10] при исследовании спектров поглощения водных растворов бромистых и иодистых солей таллия и свинца в присутствии посторонних избыточных ионов брома и иода заметили, что по мере увеличения концентрации избыточных ионов галоида в растворе длинноволновый максимум смещается в красную область спектра, к крайней ультрафиолетовой области приходит новый ярко выраженный максимум.

По мнению почти всех авторов, занимающихся вопросами светопоглощения комплексных соединений, вторая полоса в спектре абсорбции является важной характеристикой комплексных соединений.

Лютер и Форбес, наблюдая реакции в лучах разной длины волны в видимом спектре, показали, что фотохимический эффект для разных длин волн различен и уменьшается по мере приближения к максимуму абсорбции. В этой связи интерес представляет работа Н. М. Эмануэля [11], в которой рассмотрен ряд примеров, касающихся спектров поглощения в жидкостях. Также большой интерес представляет работа В. М. Чулановского и М. П. Бурговой [12].

Однако метод исследования спектров поглощения не применялся для систематического исследования кинетических кривых и для исследования кинетики образования и исчезновения промежуточных продуктов реакций в растворах.

---

* После соприкосновения исходных продуктов реагирующая смесь сильно меняет свою первоначальную окраску, и при этом увеличивается поглощение проходящего света.

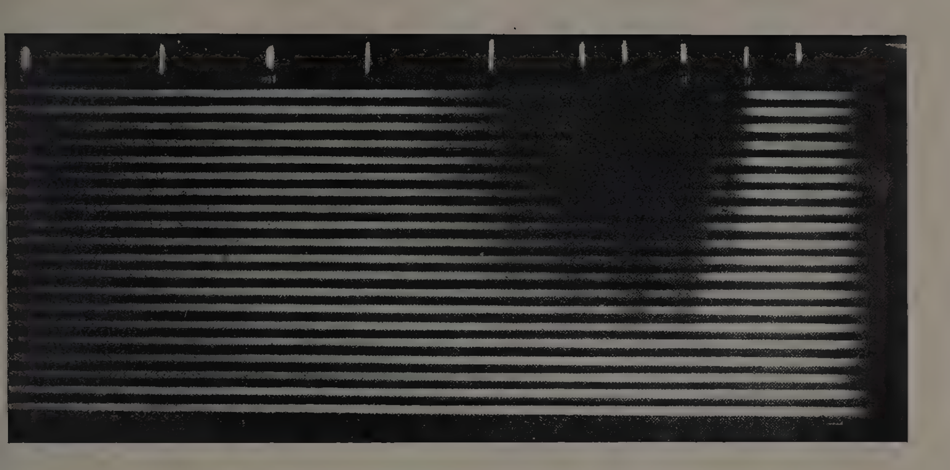


Рис. 1. Спектрограммы, характеризующие ход химического превращения в зависимости от времени

Рис. 5. Общий вид спектрограмм

Предпринятая нами работа представляет собою опыт возможно детального исследования кинетических кривых и процессов образования и исчезновения промежуточных продуктов в ходе химического превращения.

Метод исследования

При исследовании окисления щавелевой кислоты перманганатом калия при помощи спектров поглощения мы пользовались большим универсальным спектрографом Штенгеля.

Во время опыта весь посторонний свет тщательно устранялся, а источник света был заключен в специальную камеру, в которой имелось небольшое отверстие для выхода узкого пучка лучей света. Снимки спектров производились по секундомеру через одну минуту, один за другим в процессе реакции, на одну и ту же пластинку, постепенно передвигаемую вниз для каждого нового спектра. Проявленные и высушенные пластинки исследовались на микрофотометре НИИФ при использовании марок почернения, полученных через решетки известного заполнения. Для установления связи между полученными цифрами почернений и поглощением света различными компонентами реагирующей среды был применен специальный метод анализа результатов наблюдения, исходящий из теоретических представлений о ходе реакции.

Описание опытов

Опыт 1. Опыт производился в следующих условиях: в кюветы наливали 15% децинормального раствора перманганата, 85% децинормального раствора щавелевой кислоты. Была создана слабокислая среда. Для подкисления брали химически чистую серную кислоту. Температура опыта $T = 15°C$. На основании вычисления имеем период индукции τ, равный 12 мин. Нормальное освещение кюветки.

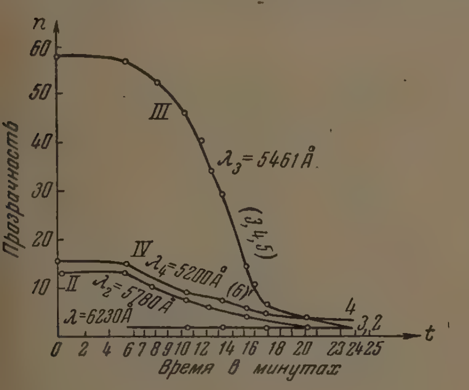


Рис. 2. Общий вид кинетических кривых. Кривые характеризуют изменение концентрации исходного продукта семивалентного марганца в зависимости от времени при $\lambda = \text{const}$

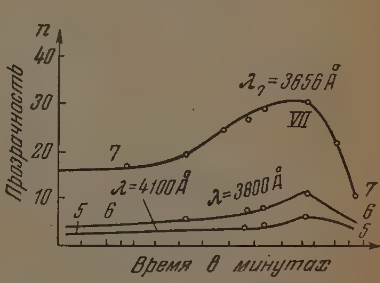


Рис. 3. Образование и исчезновение промежуточных продуктов в ходе химического превращения по спектральным данным; $\lambda = \text{const}$

На рис. 1 показан вид спектров поглощения реагирующих веществ в зависимости от времени химического превращения. Всего здесь заснято 20 спектров, а 21-й спектр соответствует спектру перманганата калия, который здесь приводится для сравнения. Время экспозиции для всех спектров 5 сек. На рис. 1 приводится общий вид спектрограммы, а на рис. 2, 3, 4 — кинетические кривые.

Опыт 2. В кюветку наливали последовательно 30% децинормального раствора перманганата калия и 70% децинормального раствора ща-

щавелевой кислоты, создавалась слабокислая среда. Температура опыта $T = 15^\circ$ C; период индукции $\tau = 8$ мин. Время экспозиции 5 сек. На рис. 5 дан общий вид спектрограмм, на которых последовательно заснят 21 спектр поглощения в ходе химического превращения. На рис. 6, 7, 8 приведены кинетические кривые.

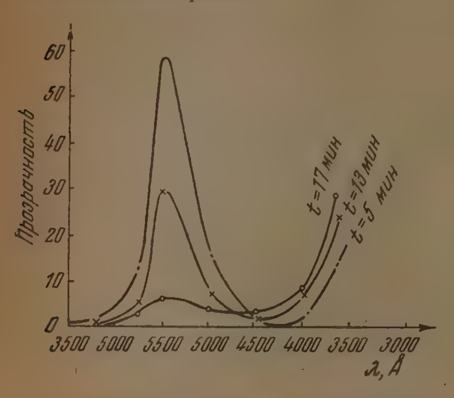


Рис. 4. Спектр поглощения реагирующей системы для трех моментов в ходе реакции

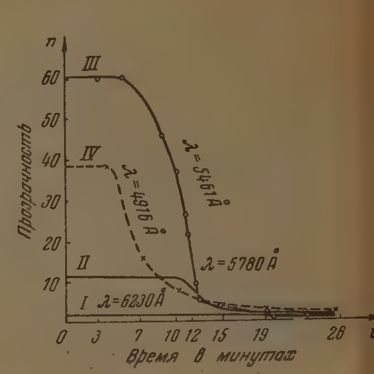


Рис. 6. Общий вид кинетических кривых. Изменение концентрации исходного продукта (семивалентного марганца) в зависимости от времени химического превращения при λ=const

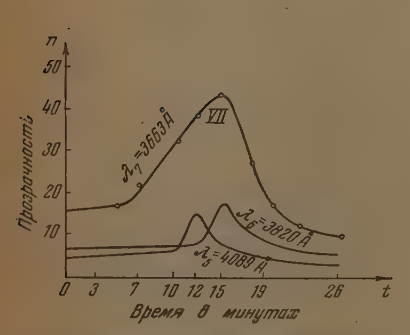


Рис. 7. Образование и исчезновение промежуточных продуктов в зависимости от времени по измерениям при различных значениях длины волны λ = const

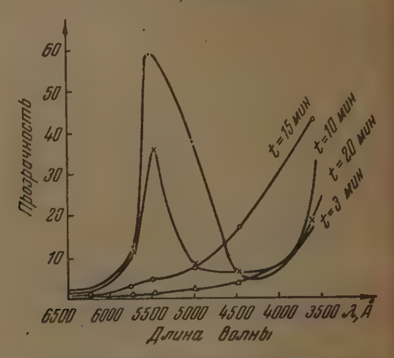


Рис. 8. Спектр поглощения реагирующей системы для четырех моментов в ходе реакции

Метод обработки фотопластинок и расшифровка спектрограмм

При микрофотометрировании обычно пользуются «почернением» проявленной фотопластинки [13], определяемым соотношением:

$$S = \gamma \lg \frac{i_0}{i}, \tag{1}$$

где S — величина почернения проявленной фотопластинки, i_0 — интенсивность света, проходящего в микрофотометр через непочерненное место, а i — интенсивность света, проходящего через изучаемое почерневшее место спектра.

Если в качестве меры «прозрачности» пластинки даны значения

$$j = \frac{i}{i_0}, \tag{2}$$

то по ним можно легко рассчитать S по приведенной выше формуле (1).

Пусть на кюветку падает монохроматический свет с интенсивностью $\Phi_{0\lambda}$, а проходит через нее свет той же длины волны, но с интенсивностью Φ_{λ}. Ослабление произошло, очевидно, вследствие поглощения света. Пусть в кювете растворены Mn^{II}, Mn^{III} и Mn^{VII} с концентрациями n_2, n_3 и n_7. Тогда поглощение света в бесконечно тонком слое будет

$$d\Phi_{\lambda} = -\Phi_{\lambda} k_{\lambda} dx, \tag{3}$$

$$k_{\lambda} = \mu_{2\lambda} n_2 + \mu_{3\lambda} n_3 + \mu_{7\lambda} n_7 = \sum \mu_{i\lambda} n_i, \tag{4}$$

где $\mu_{i\lambda}$ — коэффициенты поглощения разных модификаций марганца при длине волны λ.

Если в реакционной смеси имеются еще какие-либо вещества, поглощающие свет этой же длины волны, с коэффициентом поглощения $k_{0\lambda}$, то

$$k_{\lambda} = \sum \mu_{i\lambda} n_i + k_0 \lambda.$$

Из формулы (3) следует

$$\Phi_{\lambda} = \Phi_{0\lambda} e^{-k_{\lambda} d}. \tag{5}$$

Если для данной фотопластинки получить разность почернений двух точек для λ_1, λ_2 и для одного и того же момента времени, то

$$S_{\lambda_1} - S_{\lambda_2} = \gamma \lg \frac{\Phi_{\lambda_1}}{\Phi_{\lambda_2}} = 0{,}43\gamma \ln \left[\frac{\Phi_{0\lambda_1}}{\Phi_{0\lambda_2}} \exp\left\{-(k_{\lambda_1} - k_{\lambda_2}) d\right\}\right] =$$

$$= 0{,}43\gamma \left[\ln \frac{\Phi_{0\lambda_1}}{\Phi_{0\lambda_2}} - (k_{\lambda_1} - k_{\lambda_2}) d\right]. \tag{6}$$

Таким образом из почернений пластинки можно определить n_i, если известна контрастность пластинок γ, спектральное распределение энергии источника света $\Phi_{0\lambda_1}$, $\Phi_{0\lambda_2}$, частичные коэффициенты поглощения μ_i и толщина кюветки d.

Если на данной фотопластинке определить разность почернений для двух разных моментов времени хода реакции t_1 и t_2, но и для одной и той же длины волны λ_1 получим

$$S_{t_1\lambda_1} = \ln \frac{i_0}{i_1} = \gamma \ln \frac{\Phi_{0\lambda_0}}{\Phi_{\lambda_1 t_1}}; \quad S_{t_2\lambda_1} = \ln \frac{i_0}{i_{t_2}} = \gamma \ln \frac{\Phi_{0\lambda_0}}{\Phi_{\lambda_1 t_2}};$$

$$S_{t_1} - S_{t_2} = \gamma \ln \frac{\Phi_{\lambda_1 t_1}}{\Phi_{\lambda_1 t_2}} = 0{,}43\gamma \left[\ln \frac{\Phi_{0\lambda_1}}{\Phi_{0\lambda_2}} \exp\left\{-(k_{\lambda_1 t_1} - k_{\lambda_1 t_2}) d\right\}\right] =$$

$$= -0{,}43\gamma (k_{\lambda_1 t_1} - k_{\lambda_1 t_2}) d. \tag{7}$$

Если γ и d известны, то отсюда

$$\mu_{2\lambda_1} [n_2(t_1) - n_2(t_2)] + \mu_3\lambda_1 [n_3(t_1) - n_3(t_2)] + \cdots = \frac{S_{t_1} - S_{t_2}}{0{,}43\gamma d}. \tag{8}$$

Если взять t_1 и t_2 очень близкими и считать $t_1 - t_2 \to 0$, то из уравнения (8) мы получаем

$$\sum_i \mu_{i\lambda} \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{0{,}43\gamma d} \frac{dS_{\lambda}}{dt}. \tag{9}$$

Согласно уравнению Н. С. Акулова [14]

$$\frac{da_i}{dt} = \sum_j a_{ij} n_j, \tag{10}$$

где a_{ij} — соответствующие коэффициенты уравнения. Тогда

$$\sum_i \mu_{i\lambda_1} \left[\sum a_{ij} n_j\right] = \frac{1}{0{,}43\gamma d} \frac{dS}{dt}. \tag{11}$$

Следовательно, мы получаем соотношение вида:

$$A_{2\lambda_i}n_2 + A_{3\lambda_i}n_3 + A_{7\lambda_i}n_7 = C\frac{dS}{dt}, \qquad (12)$$

где

$$C = \frac{1}{0{,}43\gamma\, d}.$$

Но согласно (10)

$$n_i = n_{0i}e^{kt}; \quad \frac{dS_\lambda}{dt} = S_{0\lambda}e^{kt}, \qquad (13)$$

где

$$S_{0\lambda} = \frac{\Sigma A_{i\lambda}n_{0i}}{C}.$$

Подставив эти величины в уравнение (11), мы имеем выражение для определения коэффициентов a_{ij}:

$$\sum a_{ij} = \frac{\sum A_{i\lambda}}{\sum\limits_i \mu_{i\lambda}}. \qquad (14)$$

$\mu_{i\lambda}$ определяется из эксперимента, причем коэффициенты A_i зависят от μ_i и от множителей a_{ij} уравнений (10) химической динамики, неизвестных численно. Если составить уравнение типа (12) для различных длин волн λ_1, λ_2, λ_3, то для некоторого определенного момента времени t нам будут известны правые части уравнения.

Поскольку зависимость $A_{i\lambda}$ и μ_λ от длины волны вытекает из зависимости μ_i от λ, которая известна, так как для каждой модификации марганца имеются спектральные кривые (см. кривые рис. 8 и спектрограммы рис. 5), то исключая из системы уравнений (12) для разных λ концентрации n_2, n_3, n_7, получаем численные уравнения для определения a_{ij}. Воспользовавшись уравнением (9) и (10), получаем уравнение (11), которое характеризует общий ход физико-химического превращения.

В нашем конкретном случае обработка фотопластинки с заснятыми на ней спектрами поглощения реагирующей смеси производилась следующим образом. На фотопластинке делались отметки 1, 2, 3, . . . , соответствовавшие определенным длинам волн в тех частях спектра поглощения, которые характерны или для процесса исчезновения исходных продуктов, или для образования промежуточных продуктов. После этого фотопластинка помещалась в микрофотометр, при помощи которого числом делений отклонения гальванометра оценивалась прозрачность пластинки в данном месте спектра поглощения.

Фотометрируя в горизонтальном направлении для одного и того же момента времени, мы получаем сведения о поглощении в различных частях спектра.

В качестве стандартов для измерения длин волн служили линии ртутной лампы. Для определения достаточно удаленных друг от друга линий ртутного спектра при интервале в 100 Å мы пользовались формулой Гартмана, имеющей вид:

$$\lambda_1 = \lambda_0 + \frac{c}{n - n_0}.$$

Результаты расшифровки приведены в соответствующих таблицах для каждой рассматриваемой пластинки. В таблицах приведены средние значения отклонения гальванометра из 5 измерений прозрачности пластинки в данном месте. Точность этих измерений составляет 0,1 деления шкалы.

Зная из экспериментальных данных коэффициент поглощения при определенном значении длины волны $\mu_{i\lambda}$, концентрации измеряемого продукта n_i как произведение

$\mu_{i\lambda} n_i$, контрастность соответствующего сорта фотопластинки γ, толщину кюветки d, скорость реакции при данных условиях $w = \frac{dS}{dt}$, можно определить из уравнения (11) значения постоянной a_{ij}, т. е.

$$a_{ij} = \frac{w}{0{,}43\, \gamma n_i \mu_{i\lambda}}, \tag{15}$$

Здесь мы приводим в качестве примера расчет a_{ij} по данным опыта 1 для изменений концентрации исходного продукта Mn^{VII} в ходе реакции. При этом контрастность фотопластинок принимаем равной единице, а ширину кюветки равной одному сантиметру ($\gamma = 1$; $d = 1$).

Таблица 1

Концентрация в % Mn^{VII}	Интенсивность поглощения $\mu_{i\lambda}$	Величина скорости $w_{эксп}$	Коэффициент $a_{ij} \cdot 10^3$
10	45	0,25	1,3
20	40	0,50	1,4
50	30	1,00	1,3
70	18	0,80	1,4
80	12	0,50	1,3
90	4	0,20	1,3

Таблица 2

Концентрация трехвалентного марганца в % Mn^{III}	Интенсивность поглощения $\mu_{i\lambda}$	Величина скорости $w_{эксп}$	Коэффициент $a_{ij} \cdot 10^3$
10	18	0,2	1,3
20	20	0,5	1,5
50	30	1,0	1,3
70	25	0,8	1,4
80	10	0,5	1,4
90	4	0,2	1,3

Таким же путем можно рассчитать a_{ij} для любой концентрации и любой модификации марганца. В качестве второго примера рассчитаем a_{ij} для изменения концентрации трехвалентного марганца (Mn^{III}).

Обсуждение результатов эксперимента

Изученные нами спектры поглощения реакции окисления щавелевой кислоты перманганатом показывают, что помимо области поглощения в длинноволновой части спектра, которая характеризует распад исходного продукта в ходе химического превращения, появляется еще в фиолетовой и ультрафиолетовой части спектра новая область поглощения; это поглощение характеризует образование и исчезновение промежуточных продуктов в процессе химического превращения, так как оно в начале реакции отсутствует, а потом с течением времени растет, достигая максимума в середине реакции, а дальше с увеличением времени постепенно уменьшается, совершенно исчезая в конце реакции (рис. 4).

На рис. 1, спектрограммы в интервале длин волн от $\lambda = 5780$ Å до $\lambda = 4900$ Å; почернение фотопластинки сильно меняется в зависимости от времени превращения. Особенно это характерно для длины волны $\lambda = 5461$ Å. Кривая *III* рис. 2 характеризует распад исходного продукта семивалентного марганца в зависимости от времени превращения.

В интервале длин волн от $\lambda = 4100$ Å до $\lambda = 3656$ Å в ходе химического процесса появляется новая область поглощения. При этом прозрачность в начале реакции почти не меняется, а спустя 8 мин. она постепенно увеличивается, достигая максимума при $t = 20$ мин., а потом быстро спадает до определенного предела. Кривые (*5*, *6*, *7*) характеризуют образование и исчезновение промежуточных продуктов в ходе химического превращения (рис. 3). Они показывают, что количество промежуточного продукта после периода индукции постепенно возрастает и достигает определенного максимума, а потом быстро спадает. Таким образом, промежуточные продукты в ходе химического превращения при определенных условиях возникают и участвуют в химическом процессе и затем в конце реакции полностью исчезают.

Ранее нами экспериментально было установлено [1], что при окислении щавелевой кислоты перманганатом промежуточными продуктами являются

четырехвалентный и трехвалентный марганец, причем четырехвалентный марганец при прочих равных условиях несет больший запас энергии, чем семивалентный марганец.

Исключительный интерес представляет рис. 4. Если мы отложим по оси ординат прозрачность фотопластинки, а по оси абсцисс длины волны, то после периода индукции получаем на графике ряд максимумов при $\lambda =$ 5400 Å. Кривая, характеризующая падение исходных продуктов, после максимума быстро спадает и проходит через минимум при $\lambda = 4500$ Å. Уменьшение этих максимумов с течением времени показывает исчезновение исходного продукта (семивалентного марганца) в ходе химического превращения, и образование конечного продукта реакции идет через промежуточные реакции.

Даймонд [15], Бонгеффер и Штейнер [16], а также Герке и Тингей [17] привлекли к исследованию нестойких химических продуктов изучение спектров поглощения соответствующих веществ, и лишь этим путем было найдено решение вопроса. При этом принималось, что сплошной спектр поглощения характеризует диссоциацию, тогда как полосатый спектр для молекул может иметь место лишь при их возбуждении. Правда, эта теория в настоящее время не может объяснить весь физический процесс в полном объеме, но все же исследования ряда советских авторов, как, например, К. В. Шалимовой [18—20], А. Т. Вартаняна [21], примерно отражают действительную картину явления.

Действительно, опыты А. Г. Шафигуллина [22] показывают, что при помощи спектров поглощения можно описать такие сложные физико-химические явления, как образование и исчезновение промежуточных продуктов в ходе химического превращения, кинетические кривые.

Выводы

1. Впервые нами применен метод исследования спектров поглощения для изучения кинетики и механизма цепных реакций в жидкой фазе. При помощи этого метода мы изучили характер распада исходного продукта реакции (семивалентного марганца), образование и исчезновение промежуточных продуктов с течением времени. Таким образом, этот метод оказался исключительно мощным орудием для выяснения деталей механизма цепных реакций в жидкой фазе.

2. При изучении этим методом окисления щавелевой кислоты перманганатом установлено, что реакция сопровождается самоускорением и, следовательно, после периода индукции быстрым нарастанием скорости процесса. Природа этого самоускорения не тепловая, а цепная.

3. На основании расшифровки спектров поглощения получены соответствующие кривые, выражающие падение концентрации исходного продукта, а также образование и исчезновение промежуточных продуктов в зависимости от времени химического превращения.

В индукционном периоде происходит образование промежуточного продукта, четырехвалентного марганца MnO_2. При восстановлении свободной MnO_2 образуется свободная закись марганца, которая реагирует с перманганатом.

4. Сравнивая между собой кривые рис. 2 и 6, нетрудно заметить, что величина периода индукции, определяемая по этим кривым, точно соответствует тем численным значениям периода индукции τ, которые были получены фотоэлектрическим методом для соответствующих концентраций исходных продуктов в зависимости от степени кислотности среды.

5. Мы считаем, что применение спектров поглощения для изучения кинетики цепных реакций в жидкой фазе как метод изучения природы и состояния веществ в процессе химических превращений открывает исключительно большие перспективы в будущем.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила
19. X. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Шафигуллин, Ученые записки Каз. гос. у-та 111, книга 3, 1951.
2. Hartley, Journ. Chem. Soc., **39**, 153, 1881.
3. Baly, Zs. phys. Chem., 55, 485, 1906.
4. Baly a. Collie, Journ. Chem. Soc., **87**, 1332, 1905.
5. Н. А. Валяшко, ЖРФ-ХО, **42**, 751, 1910.
6. Н. А. Валяшко, ЖРФ-ХО, **42**, 961, 1910.
7. А. В. Бабаева, ДАН, **40**, 6, 1943.
8. А. В. Бабаева, ДАН, **40**, 167, 1943.
9. А. Смакула, Успехи химии, **5**, 1, 1936.
10. М. У. Белый, И. И. Кондиленко и А. А. Шишловский, Памяти Сергея Ивановича Вавилова, ч. II, Изд-во АН СССР, Москва, 1952.
11. Н. М. Эмануэль, Промежуточные продукты сложных газовых реакций, 1946.
12. В. М. Чулановский, М. П. Бургова, Памяти Сергея Ивановича Вавилова, ч. II, Изд-во АН СССР, Москва, 1952.
13. С. Л. Мандельштам, Введение в спектральный анализ, Москва, 1946.
14. Н. С. Акулов, ДАН, **48**, 9, 1945.
15. Dymond, Zs. phys. Chem., **34**, 553, 1925.
16. Bonhoeffer u. Steiner, Zs. phys. Chem., **122**, 287, 1925.
17. Tingey a. Gerke, Journ. Am. Chem. Soc., **48**, 1838, 1926.
18. К. В. Шалимова, ДАН, **78**, 1127, 1951.
19. К. В. Шалимова, ДАН, **66**, 625, 1949.
20. К. В. Шалимова, ДАН, **70**, 225, 1950.
21. А. Т. Вартанян, Журн. техн. физики, **20**, 847, 1950.
22. А. Г. Шафигуллин, Докторская диссертация, Москва, МГУ, 1948.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ КРИТЕРИИ УРАВНЕНИЙ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

С. В. Горбачев

В семидесятых и восьмидесятых годах прошлого столетия быстро развилась химическая термодинамика. Это развитие оказало влияние почти на все разделы физической химии, в том числе и на химическую кинетику. Термодинамика является учением о состояниях равновесия. Время не входит в уравнения термодинамики. Поэтому расчет скорости процесса для термодинамики недоступен. Базировать на термодинамических уравнениях расчеты скоростей процессов, строго говоря, нельзя. Однако термодинамика в трех направлениях может быть использована в кинетике как учении о скоростях процессов.

1. Термодинамика указывает на невозможность свободного, самопроизвольного течения процессов, нарушающих первое или второе начало. Молекулярная статистика говорит о невозможности процессов, нарушающих первое начало термодинамики, и малой вероятности процессов, нарушающих второе начало. Нарушение второго начала тем менее вероятно, чем из большего числа молекул состоит система и чем больше сами отклонения. Таким образом, для ограниченных макросистем нужно считаться с процессами, разрешенными термодинамикой. Но если запрещенные термодинамикой процессы практически невозможны, то разрешенные термодинамикой процессы могут идти или не идти. Скорость термодинамически возможного процесса не может быть определена методами термодинамики.

2. Скорость процесса при приближении к состоянию равновесия замедляется. Это положение безусловно соблюдается для процессов вблизи состояния равновесия. Молекулярная статистика трактует равновесие как равенство скоростей встречных процессов. Таким образом, равновесие является предельным случаем для течения процесса. Если уравнение, выражающее скорость процесса, претендует на применимость ко всем, в том числе и медленным стадиям процесса, оно должно не противоречить термодинамическому уравнению, выражающему это равновесие.

3. Опыт указывает, что некоторые состояния равновесия, рассматриваемые термодинамикой, устанавливаются столь быстро, что для практических целей при расчете скорости процесса их оказывается возможным считать ненарушаемыми. Так, например, течение гетерогенных реакций во многих случаях можно рассчитывать методами диффузионной теории А. Н. Щукарева и Нернста. Это означает, что не химическая реакция, а диффузионная подача вещества к зоне реакции определяет и лимитирует скорость процесса. Скорость процессов растворения солей часто можно успешно рассчитать, исходя из представления, что термодинамическое равновесие соли с раствором в тончайшем слое жидкости, прилегающем к кристаллам, не нарушается. Приведем другой пример. Когда в химической кинетике применяется метод Аррениуса и вант-Гоффа, вводится утверждение, что скорость реакции определяется концентрацией активных молекул. Вместе с тем расчет основывают на предположении, что термодинамическое равновесие между активными и неактивными молекулами достигается столь быстро, что оно практически в ходе реакции не нарушается.

Подобных примеров, относящихся к важнейшим методам кинетики, можно привести достаточно много. Во всех этих случаях расчет основывается не просто на уравнениях термодинамики, а на уравнениях термодинамики плюс предположение о быстроте достижения равновесия. Законность подобного предположения должна быть каждый раз доказана опытными данными. Поэтому подобные методы расчета нельзя считать вытекающими из уравнений термодинамики. Их следует проверять прямыми измерениями. Некоторые из подобных методов получили экспериментальное обоснование и нашли применения, ограниченные определенными, а иногда еще не выясненными условиями.

В развитии химической кинетики согласование с термодинамикой было достигнуто еще на самых ранних стадиях. Еще Н. Н. Бекетов вопросы скорости реакции рассматривал в теснейшей связи с вопросами равновесия. Кинетически выведенный закон действующих масс дает выражение равновесия через уравнения для скоростей реакций. Найденный таким образом закон равновесий может быть выведен и методами термодинамики. В настоящее время чаще вызывает беспокойство не возможность противоречий между химической кинетикой и термодинамикой, а чрезмерно смелый перенос уравнений термодинамики в область кинетики. Мы уже отмечали, что использование уравнений термодинамики в кинетике нельзя обосновать логически и математически. Такое использование может быть обосновано опытными данными.

В области кинетики электрохимических реакций роль и значение термодинамического критерия не получили достаточного освещения. В последнее время серьезное беспокойство за правильность развития научной мысли в этой области высказал Н. И. Кобозев [1].

Теория замедленного разряда Фольмера

Рассмотрим одно из наиболее важных и известных уравнений кинетики электрохимических реакций, уравнение Фольмера. Для правильной ориентировки в вопросе проследим вывод этого уравнения. Будем исходить вначале из двух положений. Принимаем, что скорость разряда ионов водорода (вместо H_3O^+ будем для краткости писать H^+), лимитируется не диффузией, а разрядом ионов на электроде, т. е. электрохимической реакцией. Применяя обычное уравнение кинетики мономолекулярных реакций, будем иметь

$$-\frac{d\,[H^+]}{dz} = K\,[H^+]_{\text{активн.}} = K\,[H^+]\,e^{-\psi/RT} = \frac{I}{F}. \tag{1}$$

Здесь z — время, ψ — энергия активации реакции, I — плотность тока. Связь между потенциалом равновесного водородного электрода E и активностью ионов водорода $[H^+]$ дается термодинамическим уравнением Нернста:

$$E = \frac{RT}{nF}\ln\frac{[H^+]^2}{[H_2]} = -\frac{RT}{nF}\ln[H_2] + \frac{RT}{F}\ln[H^+].$$

В условной шкале потенциалов можно написать

$$E = \frac{RT}{F}\ln[H^+], \tag{2}$$

$$[H^+] = e^{EF/RT}.$$

Подставляя в уравнение (1), получим

$$\frac{I}{F} = Ke^{EF/RT}\,e^{-\psi/RT} = Ke^{-(\psi-EF)/RT},$$

$$\ln I = \ln F + \ln K - \frac{\psi - EF}{RT}. \tag{3}$$

Решая уравнение относительно E, получим

$$E = -\frac{RT}{F}\ln K - \frac{RT}{F}\ln F + \frac{\psi}{F} + \frac{RT}{F}\ln I. \tag{4}$$

В таком виде уравнение противоречит опыту, так как коэффициент при $\ln I$ из опыта получается для Hg-катода и некоторых других электродов равным $2\frac{RT}{F}$.

Уравнение (3) не является уравнением Фольмера. В отношении связи потенциала с плотностью тока оно более соответствует уравнениям Гейровского [2] и Герасименко [3].

Оно отличается от уравнения Фольмера именно тем, что в него не вошел множитель $2 = {}^{1}/_{\alpha}$. Значит, уравнение Фольмера [4] нельзя вывести из термодинамического уравнения Нернста — оно не вытекает из него. Для получения правильного вывода не следует исходить из уравнения Нернста (2), а нужно ввести новое самостоятельное положение о свойствах энергии активации ψ рассматриваемой электрохимической реакции.

Принимаем, что энергия активации реакции электрохимического восстановления ионов водорода снижается тем, что реакция протекает при действии электрического поля электрода. Принимаем, что она снижается на величину αEF. Поэтому в уравнение для скорости реакции (1) нужно вместо величины ψ писать выражение, включающее величину потенциала E, и притом не всю величину электрической энергии EF, а некоторую долю от этой величины $\alpha = {}^{1}/_{2}$:

$$\psi = \psi_0 - \alpha EF. \tag{5}$$

Подставляя (5) в (1), получим правильное выражение для уравнения Фольмера:

$$\frac{I}{F} = K\,[H^+]\,e^{-(\psi_0 - \alpha EF)/RT}. \tag{6}$$

Взяв логарифм от этого выражения и решив его относительно E, получим

$$E = \frac{RT}{\alpha F}\ln I - \frac{RT}{\alpha F}\ln[H^+] - \frac{RT}{\alpha F}\ln F - \frac{RT}{\alpha F}\ln K. \tag{7}$$

Это уравнение согласуется с эмпирической формулой Тафеля и при помощи величины α, которой можно приписывать значения от 0 до 1 [5], т. е. варьировать бесконечное число раз, уравнение (7) удается привести в согласие с опытом.

Рассмотрим вопрос о том, насколько уравнение Фольмера удовлетворяет термодинамическому критерию. Нарушений первого и второго начала термодинамики оно не требует. Наличие перенапряжения указывает на отступление от расхода энергии, отвечающего равновесному и обратимому течению процесса. Это означает повышенное возрастание энтропии в ходе процесса. Процесс, тем самым, не противоречит второму началу и попадает в категорию необратимых.

Второй критерий требует, чтобы при приближении к состоянию равновесия, т. е. при $I \to 0$, уравнение приходило в согласие с требованиями термодинамики. Это означает, что при $I \to 0$ уравнение Фольмера должно переходить в уравнение Нернста или не противоречить последнему. Этому критерию уравнение Фольмера не удовлетворяет. Действительно, как легко увидеть из (7), при $I \to 0$, т. е. при приближении к равновесию, уравнение Фольмера дает $E = -\infty$, а не то, что дается уравнением Нернста (2).

Если уравнение Фольмера не удовлетворяет второму термодинамическому критерию, его нельзя считать теоретически обоснованным полным решением проблемы. Его следует трактовать ограниченно применимым выражением, область допустимости которого определяется опытными данными. Эмпирическое уравнение не объясняет природы процесса и является способом подсчетов, допустимым в проверенных опытом пределах.

Выше отмечалось, что уравнение Фольмера нельзя вывести из уравнения Нернста. Теперь мы можем добавить, что оно противоречит термодинамическому уравнению Нернста.

Третий критерий здесь применять невозможно, так как он говорит о предосторожностях, которые следует соблюдать при применениях уравнений термодинамики к решению задачи кинетики. Уравнение Фольмера не применяет уравнений термодинамики.

Адсорбционная теория перенапряжения Н. И. Кобозева

Анализ адсорбционной теории перенапряжения Н. И. Кобозева, с точки зрения термодинамического критерия, несколько затрудняется тем, что в литературе нет общепринятого способа изложения и вывода уравнения этой теории. В некоторых случаях [6] изложение, повидимому, не совсем точно соответствует смыслу данной теории. Поэтому и настоящее изложение может содержать некоторые неточности.

Обозначим свободную энергию процесса, протекающего на обратимом, равновесном водородном электроде через $\Delta F_{H^+-H_2}$. Разряд ионов водорода приводит к образованию молекулярного водорода. Термодинамика позволяет не учитывать промежуточных стадий. Однако непосредственным ближайшим продуктом разряда H^+ является не молекулярный, а атомарный водород. При течении процесса электролиза равновесный переход атомарного водорода в молекулярный может отстать от процесса разряда H^+. Тогда в качестве продукта электролиза будет выделяться атомарный водород. Но химическая энергия атомарного водорода сильно превосходит таковую молекулярного водорода. Поэтому расход энергии на получение в качестве продукта электролиза атомарного водорода ΔF_{H^+-H} будет равняться

$$\Delta F_{H^+-H} = \Delta F_{H^+-H_2} + {}^1/_2\, \Delta F_{2H-H_2} + RT \ln\, [H]^n. \qquad (8)$$

В реальных условиях выделение атамарного водорода почти не происходит, так как его накоплению на электроде препятствует адсорбционное взаимодействие с металлом электрода. Свободная энергия атомарного водорода на электроде снижается в результате его взаимодействия с металлом M на величину свободной энергии этой связи. Поэтому расход энергии при электролизе:

$$\Delta F_э = \Delta F_{H^+-H_2} + {}^1/_2\, \Delta F_{2H-H_2} + RT \ln\, [H]^n - \Delta F_{H-HM}. \qquad (9)$$

Это и является уравнением Кобозева.

Для применения термодинамического критерия к теории Н. И. Кобозева отметим, что весь вывод имеет термодинамический характер. Поэтому уравнение Н. И. Кобозева удовлетворяет первому критерию. Второй критерий требует, чтобы при понижении скорости процесса до нуля кинетическое уравнение переходило в уравнение для равновесия или согласовалось с ним.

Уравнение Кобозева (9) при отсутствии тока приводит к равновесной концентрации атомарного водорода на электроде, т. е. к той концентрации, которая имеет место на обратимом водородном электроде. При этом

$$RT \ln\, [H]^n = \Delta F_{H-HM} - {}^1/_2\, \Delta F_{2H-H_2}. \qquad (10)$$

Таким образом, и второму термодинамическому критерию уравнение Кобозева не противоречит.

Что касается третьего критерия, то он требует экспериментального определения границ применимости уравнений термодинамики к подсчетам скоростей процессов. Отсюда вытекает необходимость экспериментального определения границ применимости уравнения Кобозева. Многое уже сделано для такой проверки. В теории перенапряжения самым важным является вопрос о влиянии природы металла катода. Этот фактор может изменять потенциал примерно на 1,2 V, тогда как фактор плотности тока

Таблица 1

Энергия диссоциации в электрон-вольтах

H_2	4,4776
O_2	5,084
Cl_2	2,476
Br_2	1,971
J_2	1,5422

может изменять потенциал примерно на 0,4 V. Теория Н. И. Кобозева успешно объяснила влияние природы металла на величину водородного перенапряжения и показала удобный приближенный способ проверки выводов теории. Теория Н. И. Кобозева, естественно, объясняет высокое водородное и кислородное перенапряжение высокой химической активностью свободных радикалов, образующихся при этих видах электролиза. Теория замедленного разряда не может объяснить ни причин различия перенапряжения на разных металлах, ни причин высокого перенапряжения, именно водорода и кислорода. Действительно, по своей гидратации и термохимическим радиусам ионы водорода и гидроксила не занимают особого положения среди других ионов [7].

Однако экспериментальное определение границ применимости уравнения Н. И. Кобозева необходимо. Его вывод предполагает, что соответствующие термодинамические равновесия устанавливаются практически мгновенно. Возможно, что при высоких плотностях тока обнаружатся отклонения, которые потребуют введения кинетических поправок и позволят уточнить уравнение. Так, например, теория предполагает, что атомарный водород уже при равновесной концентрации с любой скоростью может удаляться с электрода. Но в кинетике процессов часто наблюдаются пересыщения, и потому можно предполагать, что указываемое теорией предельное перенапряжение может быть несколько превзойдено. Учет этого и других факторов может уточнить уравнение Н. И. Кобозева.

Еще одно уравнение для кинетики электролиза

Недавно нами дано [8] уравнение для кинетики электролиза, имеющее некоторые особенности. Если прежде считалось, что всякая теория процессов электролиза должна прежде всего быть истолкованием эмпирической формулы Тафеля, то мы исходили из установленного опытным путем утверждения о приближенности и ограниченной применимости формулы Тафеля. Необходимо, с другой стороны, учесть и истолковать другие закономерности, установленные опытным путем. В ряде работ нами показано, что в случае концентрационной и химической поляризации наблюдается линейная зависимость логарифма плотности тока $\ln I$ от обратной величины температуры $1/T$. Далее, опытным путем было установлено, что эффективная величина энергии активации с ростом потенциала поляризации меняется не линейно, а плавно снижается от значений, характер-

ных для химической поляризации, к значениям, характерным для концентрационной поляризации. Вывод нашего уравнения можно кратко резюмировать следующими положениями.

Допустим, что скорость электродной реакции можно выразить уравнением Аррениуса:

$$-\frac{dc_1}{dz} = K\sqrt{T}\,c_1 e^{-\psi/{}^3/_2 RT}\,. \tag{11}$$

В этом случае реагируют только активные молекулы, т. е., как показано Д. В. Алексеевым, молекулы с повышенной энергией теплового движения.

Если рассматривается электрохимическая реакция, то необходимо учесть, что на ионы реагирующего вещества действуют в приэлектродном слое электрические силы. Поэтому к энергии теплового движения будет прибавляться электрическая энергия.

Активными и реагирующими окажутся те ионы, у которых повышенная энергия теплового движения, складываясь с энергией движения в электрическом поле, окажется достаточной для химического активирования. Действие электрического поля, обозначаемое далее через Q, оказывается многообразным: оно вызывает движение иона, вызывает атомную и электронную поляризацию, воздействует не только на вещество, подвергающееся электролизу, но и на другие ионы и молекулы растворителя. Для простоты последующих подсчетов ограничимся первым приближением и будем учитывать только действие приэлектродного скачка потенциала E на заряд иона. Учитывая это положение, получим, что в уравнении (11) наряду с энергией теплового движения ${}^3/_2 RT$ следует учесть энергию заряда иона в приэлектродном слое. Поэтому

$$-\frac{dc_1}{dz} = K_1\sqrt{T}\,c_1 e^{-\frac{\psi_1}{{}^3/_2 RT + EnF + Q}}\,. \tag{12}$$

Встречный процесс, протекающий на электроде, будет иметь скорость выражаемую аналогичным уравнением, но потенциал поляризации будет не способствовать, а препятствовать его течению. Поэтому

$$-\frac{dc_2}{dz} = K_2\sqrt{T}\,c_2 e^{-\frac{\psi_2}{{}^3/_2 RT - EnF - Q}}\,. \tag{13}$$

При равновесии скорости встречных процессов равны. Поэтому из уравнений (12) и (13) получим следующее выражение:

$$\frac{K_1c_1}{K_2c_2} = e^{\frac{\psi}{{}^3/_2 RT + EnF + Q}}\,e^{-\frac{\psi_2}{{}^3/_2 RT - EnF - Q}}\,; \tag{14}$$

$$\ln\frac{K_1c_1}{K_2c_2} = \frac{\psi_1}{{}^3/_2 RT + EnF + Q} - \frac{\psi_2}{{}^3/_2 RT - EnF - Q}\,. \tag{15}$$

К состоянию равновесия применимо термодинамическое уравнение Нернста:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF}\ln\frac{c_1}{c_2}\,. \tag{16}$$

Это уравнение можно переписать в таком виде:

$$E = \frac{RT}{nF}\ln\frac{K_1c_1}{K_2c_2}\,;$$

$$\ln\frac{K_1c_1}{K_2c_2} = \frac{En}{RT}\,. \tag{17}$$

Уравнения (17) и (15) не тождественны. Но следует выяснить, существует ли между ними противоречие, или они согласуются друг с другом. Если они противоречат друг другу, приравнивание правых частей этих уравнений приведет к абсурду. Если они согласуются друг с другом, приравнивание правых частей позволит найти условия равновесия. Итак, из уравнений (15) и (17) получим

$$\frac{\psi_1}{{}^3/_2\,RT + EnF + Q} - \frac{\psi_2}{{}^3/_2\,RT - EnF - Q} = \frac{EnF}{RT}. \qquad (18)$$

Введем следующее обозначение:

$$\frac{EnF}{RT} = \beta. \qquad (19)$$

В таком случае

$$\frac{\psi_1}{{}^3/_2\,RT + \beta RT + Q'} - \frac{\psi_2}{{}^3/_2\,RT - \beta RT + Q'} = \beta,$$

$$\frac{\psi_1}{RT}\,\frac{1}{{}^3/_2 + \beta + Q'} - \frac{\psi_2}{RT}\,\frac{1}{{}^3/_2 - \beta - Q'} = \beta. \qquad (20)$$

Если решить уравнение (20) относительно β, мы получим выражение для потенциала равновесия. Это решение формально можно использовать для частичной расшифровки функции Q. Это уравнение показывает значение электродного потенциала, при данных величинах температуры и энергий активации электродных реакций, при которых кинетическое уравнение для этих реакций переходит в термодинамическое уравнение для потенциала равновесного электрода.

Таким образом данное нами [8] уравнение для кинетики электродных реакций удовлетворяет первому и второму термодинамическому критерию. Третий критерий здесь применять не приходится, так как уравнение имеет чисто кинетический характер и уравнений термодинамики для расчетов скоростей процессов не применяет.

Сделаем два замечания. Если то или иное уравнение для кинетики электрохимических реакций не удовлетворяет первым двум термодинамическим критериям, это значит, что оно или ошибочно по постановке решения, или имеет характер эмпирической расчетной формулы. Если к нему приложим третий критерий, значит границы его применимости должны быть установлены опытным путем, а за этими границами уравнение все более и более теряет точность. Если же уравнение удовлетворяет всем трем критериям, это еще не доказывает его верности, но допускает правильность постановки решения.

Заметим также, что в статье о влиянии температуры на скорость электролиза [9] для применения основного уравнения концентрационной поляризации (5) к расчету потенциалов поляризации нами введено уравнение Нернста. Это делает уравнения (6) и (13) подверженными третьему термодинамическому критерию. Тем самым область их применимости должна контролироваться опытом.

Выводы

1. Термодинамика не может решать проблем кинетики электрохимических процессов, но она дает три критерия, полезных при анализе уравнений кинетики.

а) Уравнения кинетики не должны противоречить первому и второму началу термодинамики.

б) Уравнения кинетики для скоростей процессов, стремящихся к нулю, должны или переходить в термодинамические уравнения равновесия или не противоречить им.

в) При использовании в уравнениях кинетики термодинамических формул необходимо опытным путем проверять границы их применимости.

2. Рассмотрен вывод уравнения теории замедленного разряда Фольмера. Показано, что уравнение Фольмера противоречит второму критерию. Поэтому оно или ошибочно по постановке вопроса, или ограниченно применимо в качестве эмпирической расчетной формулы.

3. Рассмотрен вывод уравнения адсорбционной теории Н. И. Кобозева. Показано, что уравнение Кобозева удовлетворяет первому и второму термодинамическому критерию. Третий критерий требует экспериментального определения границ его применимости.

4. Рассмотрен вывод ранее данного нами [8] уравнения для кинетики электрохимических реакций. Выполнены расчеты, показывающие, что это уравнение удовлетворяет термодинамическим критериям. Отмечено, что противоречие термодинамическим критериям показывает неудовлетворительность теоретического смысла уравнения, а удовлетворение требованиям термодинамических критериев не доказывает правильности уравнения, а только допускает эту правильность.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
21. X. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, **26**, 112, 438, 1952.
2. J. Heyrovsky, Rec. trav. chim., **46**, 584, 1927.
3. P. Herasimenko, K. Slendik, Zs. phys. Chem., **149**, 123, 1930.
4. T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Zs. phys. Chem., **150**, 209, 1930.
5. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, **24**, 244, 1950.
6. A. Hickling, F. W. Salt,, Trans. Farad. Soc., **38**, 474, 1942.
7. К. П. Мищенко, Журн. физ. химии, **26**, 1736, 1952.
8. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, **26**, 1303, 1952.
9. С. В. Горбачев, Журн. физ. химии, **24**, 888, 1950.

РАБОТА ВЫХОДА ЭЛЕКТРОНА ИЗ РТУТИ В АТМОСФЕРЕ ПАРОВ ВОДЫ

С. В. Карпачев, М. В. Смирнов, З. С. Волченкова и Г. К. Степанов

Зависимость работы выхода электрона из металла от количества адсорбированных на последнем различных атомов довольно подробно исследована на тугоплавких металлах, в особенности на вольфраме. Интересно было провести подобные исследования с адсорбирующимся веществом, молекулы которого обладают постоянным дипольным моментом. В качестве такого вещества мы выбрали пары воды. В качестве металла, на котором измерялась работа выхода, была взята ртуть. Ртуть была выбрана потому, что нами ранее была подробно исследована на ней адсорбция паров воды. Кроме того, жидкий металл давал возможность исследовать явление в наиболее чистом виде ввиду идеально однородной поверхности металла.

Для экспериментального решения поставленной задачи наиболее удобным был бы фотоэлектрический метод. Однако нами был применен другой метод, основанный на снятии характеристики диода, в котором катодом являлась платиновая проволочка, накаливаемая электрическим током, а анодом служила жидкая ртуть.

Для снятия характеристик диода использовалась схема с дуантным электрометром, изображенная на рис. 1. Здесь A — прибор, в котором помещалась нить накала с термопарой и анод — ртуть; $Б_н$ — батарея накала; $Б_a$ — анодная батарея; n_a — потенциометр, с которого снималось напряжение на анод; R_1 — сопротивление, падение напряжения на котором измерялось дуантным электрометром $Э$, экранированным металлической сеткой; k — ключ для включения электрометра; $Б_э$ — батарея электрометра, подающая напряжение на его дуанты; $П$ — ртутный переключатель; k' — ключ переключателя; n — потенциометр для установления нулевой точки электрометра.

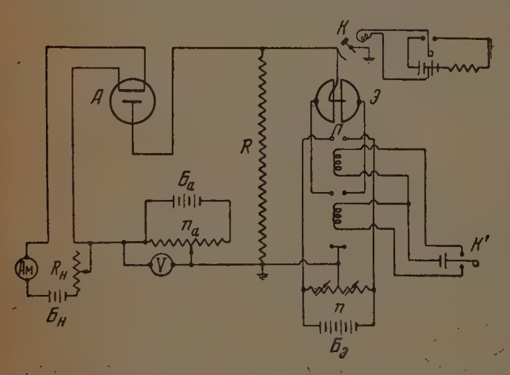


Рис. 1. Схема для снятия характеристик диода

Прибор (рис. 2) изготовлялся из молибденового стекла. В качестве нити накала служила платиновая проволочка диаметром 0,3мм и длиной 2,0 см. Нить накала натягивалась между двумя молибденовыми вводами, впаянными в прибор и служившими для подвода тока к нити накала. Чтобы обеспечить хороший контакт платины с молибденом, проволочка приваривалась к молибдену. Анодом служила плоская капля ртути, которая набиралась на тарелочку A путем перегонки из печи $П$. Контакт с анодом осуществлялся при помощи молибденовой проволочки M, впаянной в стекло.

Температура нити фиксировалась при помощи платино-платинородиевой термопары, предварительно проградуированной. Спай термопары приваривался к середине нити накала.

Температура ртути измерялась ртутным термометром, помещенным в шарик T. Измеряемая указанным способом температура в течение опыта оставалась постоянной, равной 22°C и была на 2—3° выше комнатной. Эту температуру можно принять за среднюю температуру ртути, имея в виду ее хорошую теплопроводность.

Такое же внимание, как и при изучении адсорбции, уделялось чистоте прибора и

ртути. Окончательная очистка ртути производилась в приборе при непрерывной перегонке в глубоком вакууме в течение длительного времени. Для обезгаживания нить прокаливалась в вакууме. «Тренировка» нити производилась до постоянства эмиссии. Только после этого снимались характеристики диода при различных значениях давления паров воды.

Нить накала питалась от батареи кислотных аккумуляторов большой емкости. Сила тока накала поддерживалась постоянной при помощи реостата, снабженного хорошими контактами. Измерение силы тока производилось амперметром с чувствительностью 1° — 0,05 А. Сила тока накала и температура нити (750° С) подбирались так, чтобы ток термоэлектронной эмиссии был возможно больше, а на поверхости накаленной нити не происходило разложения воды. Начало разложения воды на поверхности накаленной нити легко обнаруживалось по резкому возрастанию тока диода и увеличению давления, а также по величине давления остаточного газа, который оставался после вымораживания воды в приборе жидким азотом.

Сила анодного тока измерялась в делениях шкалы электрометра. Работа велась в таком интервале анодных напряжений (0,5—2 V), в котором характеристика диода была практически прямолинейной.

Непосредственно полученные характеристики диода не были параллельными вследствие того, что они снимались при разных упругостях паров воды внутри диода.

Однако эту неприятность нам удалось обойти введением соответствующего пересчета [1].

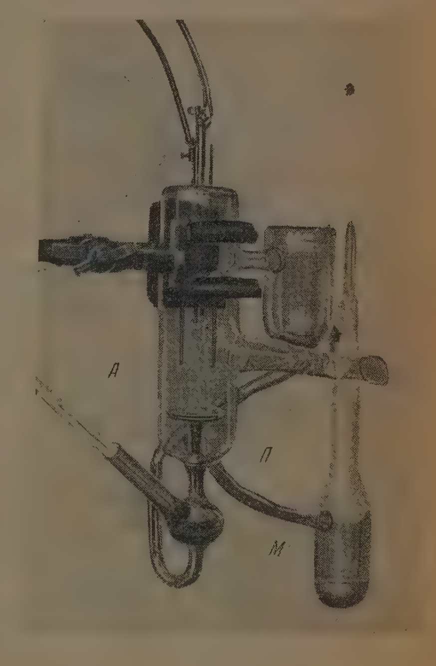


Рис. 2

На рис. 3 на основании полученных данных построена кривая. Здесь же нанесена изотерма адсорбции паров воды на ртути при комнатной температуре 16,5°С. Указанная кривая изменения работы выхода имеет резко выраженный максимум, отвечающий примерно упругости паров воды над ртутью 10^{-3} мм рт. ст.

В опытах можно было предполагать несколько источников ошибок: во-первых, можно было ожидать частичного разложения воды и, во-вторых, можно было опасаться адсорбции (химической) паров воды на платиновом катоде, температура которого поддерживалась равной 750° С. В связи с этим мы провели еще несколько дополнительных опытов, которые показали, что все указанные источники ошибок нам удалось устранить.

Исследования адсорбции паров воды на платиновой нити были проведены в области температур 160—680°С. Измерения производились в приборе, изображенном на рис. 4. В отличие от прежнего прибора вместо ртути здесь впаивалась платиновая проволочка тех же размеров, что и катод.

Температура эмитирующего катода поддерживалась постоянной и равной 750° С. Вторую нить можно было постепенно нагревать до температуры первой: за изменением ее температуры можно было следить по показаниям припаянной к нити термопары. Перед опытом обе нити прокаливались в течение нескольких часов в глубоком вакууме. Электрическая часть схемы оставалась прежней. Лишь сопротивление R_1 подбиралось для новой силы термоэмиссионного тока.

После снятия характеристики диода в вакууме в прибор вводились пары воды определенной упругости, в атмосфере которых снимались характеристики по мере увеличения температуры анодной нити. Смещение характеристик определялось по отношению к первой характеристике диода в вакууме. Измерения были проведены при нескольких упругостях паров воды ($5\cdot10^{-5}$, $4\cdot10^{-4}$, $4\cdot10^{-3}$, $2\cdot10^{-3}$ мм рт. ст.). Величины смещений

в интервале температур 160—680 ° С при всех исследуемых давлениях примерно укладываются на одну кривую (рис. 5). Как видно из кривой, при температуре анодной нити, равной 350° С, контактная разность потенциалов между платиной в вакууме и в атмосфере паров воды составляет 0,1 V.

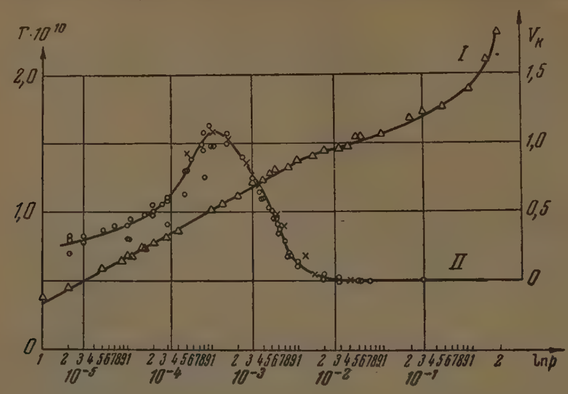


Рис. 3. *I* — изотерма адсорбции при 16,5° С, *II* — кривая изменения работы выхода

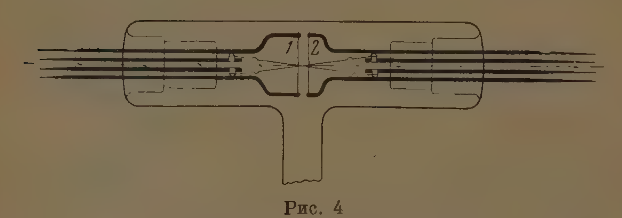


Рис. 4

Это максимальная ошибка наших измерений. Таким образом, начиная с температуры анодной нити 350° и до 700° С, характеристики диода, снятые в присутствии паров воды, практически совпадают с характеристикой, снятой в вакууме. Если бы на поверхности платиновой нити накала имела место какая-то адсорбция паров воды активированного типа, то характеристика упомянутого выше диода в присутствии паров воды не совпала бы с характеристикой в вакууме. Таким образом, на платине, очевидно, имеет место только физическая адсорбция паров воды, которая при 750° С, конечно, практически отсутствует. В связи с этим, в пределах точности наших измерений, можно считать, что состояние поверхности платиновой нити накала в вакууме и в парах воды было одно и то же.

При увеличении чувствительности электрометра можно было наблюдать некоторое смещение характеристик и в вакууме с возрастанием температуры анодной нити. Наибольшая величина этого смещения составляла — 0,05 V при температуре анодной нити 200°С. Ввиду небольшой величины этого эффекта мы соответствующих поправок в результаты описанных выше измерений не вносили.

В целях дальнейшего подтверждения изложенных выводов, по совету акад. А. Н. Фрумкина, нами были сняты характеристики диода (катод — платиновая нить, анод — жидкая ртуть) при одновременном присутствии паров воды и водорода. Водород, как известно, на ртути не адсорбируется, если бы на накаленной нити имела место адсорбция химического типа продуктов разложения воды, то в атмосфере водорода состояние поверхности нити накала менялось бы с изменением упругости паров воды иначе, чем в случае отсутствия водорода.

Результаты, полученные в атмосфере водорода, нанесены на кривой рис. 3 крестиками. Легко видеть, что характер изменения работы выхода в присутствии водорода такой же, как и без него. Это еще раз подтверждает, что в наших основных измерениях во всем интервале изменения упругости паров воды состояние поверхности накаленного катода оставалось неизменным, т. е. мы действительно наблюдали изменение работы выхода электрона из ртути, обусловленное присутствием паров воды. На рис. 3 видно, что вначале адсорбция молекул воды вызывает повышение работы выхода электрона из ртути. При поверхностной концентрации примерно 10^{-10} моль/см² наблюдается максимум работы выхода. Дальнейшее повышение поверхностной концентрации молекул воды вызывает снижение работы выхода.

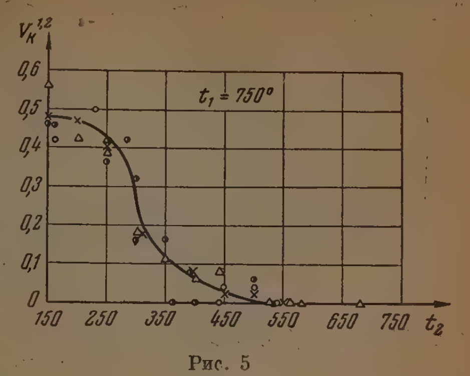


Рис. 5

В максимуме кривой увеличение работы выхода по сравнению с вакуумом превышает один вольт. Если предположить, что все адсорбированные молекулы воды ориентированы к ртути своими положительными концами, и учесть, что поверхностная концентрация в максимуме кривой составляет $1 \cdot 10^{-10}$ моль/см², то классический скачок потенциала, обусловленный ориентацией дипольных молекул воды на поверхности ртути, должен составить примерно 0,36 V (если положить, что диэлектрическая постоянная равна единице). Таким образом, в исследуемом случае изменение работы выхода электрона из ртути нельзя объяснить классически. Вероятно, в месте контакта молекул воды с поверхнотью ртути в поверхностном слое металла происходит какое-то перераспределение электронной плотности, приводящее к изменению работы выхода. Причины, вызывающие появление максимума на кривой зависимости работы выхода от упругости паров воды, еще не ясны в настоящее время. Возможно, что это явление связано с уменьшением дипольного момента связи с металлом адсорбированных молекул.

Выводы

1. Измерено изменение работы выхода электрона из ртути в зависимости от количества адсорбированных молекул воды на ее поверхности.

2. Измерения показали, что вначале адсорбция молекул воды вызывает повышение работы выхода, при поверхностной концентрации, примерно равной $1 \cdot 10^{-10}$ моль/см², достигается максимум работы выхода. Дальнейшее повышение вызывает снижение работы выхода.

3. В максимуме увеличение работы выхода по сравнению с вакуумом имеет величину больше одного вольта. Такую большую величину изменения работы выхода нельзя объяснить классическим эффектом, обусловленным ориентацией дипольных молекул воды на поверхности ртути.

Возможно, что здесь, выражаясь языком классической физики, связь адсорбированных молекул с металлом обладает дипольным моментом.

Институт химии и металлургии
Уральского филиала Академии наук СССР
Свердловск

Поступила
23. X. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Карпачев, М. В. Смирнов, Журн. физ. химии, 21, 1205, 1947.

1953 ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ т. XXVII, вып. 9

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ КОБАЛЬТОВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРАХ ЩЕЛОЧИ

А. Муртазаев

В то время как анодное растворение и пассивация в растворах щелочей более или менее подробно изучены для железа и никеля, анодное поведение кобальта в аналогичных растворах изучено очень мало. Исследование анодного поведения кобальта в растворах щелочей представляет как самостоятельный практический интерес, так и интерес для выяснения общих закономерностей пассивации и анодного растворения металлов группы железа.

Анодное поведение кобальта в щелочи отличается от поведения в кислоте. Это различие заключается, в основном, в механизме анодного растворения и пассивации. В то время как процесс анодного растворения кобальта в растворе кислоты состоит в непосредственной ионизации кобальта, в растворе щелочи этот процесс происходит иначе и более сложно. Анодное поведение кобальтового электрода изучалось нами как на гладком, так и на порошковом кобальте в растворах KOH различной концентрации путем снятия кривых зависимости потенциала электрода от количества пропущенного электричества, а также путем снятия поляризационных кривых. Однако анодные поляризационные кривые не дают возможности количественно решить вопрос о механизме электрохимического процесса, происходящего на электроде.

На основании поляризационных кривых: плотность тока — потенциал, полученных Грубе и Фойхт [1] для кобальта в растворах щелочи, также нельзя сделать какого-нибудь заключения о механизме анодного растворения и пассивации кобальта в растворах щелочи. Поэтому основная часть наших исследований проводилась методом снятия кривых зависимости потенциала от количества пропущенного электричества. Эти кривые получались при поляризации электрода определенной постоянной плотностью тока и дают зависимость между количеством электричества, которое пошло на данный электродный процесс, и потенциалом электрода, соответствующим этому процессу.

Методика измерения частично была описана в нашей предыдущей работе [2]. Для приготовления гладкого и порошкового электродов металлический кобальт брался той же степени чистоты, как в цитированной работе.

Электролитический водород, которым насыщался электролит, более тщательно очищался от следов кислорода. Раствор щелочи предварительно в течение 5—6 час. насыщался водородом и подвергался очистке катодной поляризацией. Одновременно водород пропускался в течение нескольких часов в основную ячейку, где находился исследуемый кобальтовый электрод. После вытеснения воздуха водородом из основной ячейки последняя нагревалась электрической печью в течение 2 час. при непрерывном пропускании водорода при температуре 450—500°, после чего нагревание выключалось, и сосуд охлаждался в токе водорода до комнатной температуры. Освобожденный таким образом от следов окиси активированный кобальтовый электрод без соприкосновения с воздухом заливался раствором щелочи, предварительно очищенным катодной поляризацией и насыщенным водородом. К испытуемому электроду в основной ячейке заранее было подведено напряжение так, чтобы в момент соприкосновения с раствором щелочи последний оказался под катодной поляризацией. Электрод таким образом держался под катодной поляризацией несколько часов при непрерывном пропускании водорода, после чего переключался на анодную поляризацию, и одновремено прекращалось пропускание водорода.

Результаты измерений

Потенциал кобальтового электрода при анодной поляризации с течением времени принимает более положительное значение. Это изменение потенциала при данной плотности тока происходит тем быстрее, чем меньше концентрация щелочи и чем больше плотность поляризующего тока. Поэтому, чтобы иметь сравнимые значения, измерения анодных поляризационных кривых были произведены в строго определенном интервале времени и в определенной последовательности, а именно, от малых значений к возрастающим значениям плотности тока.

Полученные данные анодной поляризации в виде полулогарифмической кривой для 1 *N* KOH представлены на рис. 1, где *E* — потенциал электрода по отношению к обратимому водородному электроду в таком же растворе щелочи. Как видно из этого рисунка, при малых значениях силы тока кривая анодной поляризации идет, аналогично кривой перенапряжения водорода, почти параллельно оси абсцисс. Ход кривой анодной поляризации симметричен ходу кривой перенапряжения водорода. Но эта симметричность сохраняется до определенного значения потенциала, примерно до + 0,1 V, затем изменение потенциала с $\lg i$ на определенном интервале происходит более медленно, после чего наступает крутой излом кривой к более положительным значениям потенциала (пунктирная часть кривой *II*).

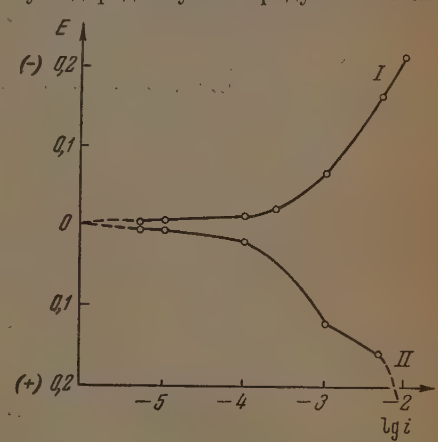


Рис. 1. *I* — кривая перенапряжения на порошковом кобальте в 1 *N* KOH; *II* — кривая анодной поляризации в 1 *N* KOH

Такой ход анодной кривой с более пологим участком наблюдается в растворах щелочи 1 *N* концентрации и выше. В более разбавленных растворах щелочи пологий участок кривой не наблюдается. Этот пологий участок на кривых анодной поляризации, который начинается примерно при потенциале 0,1 V, более отчетливо можно проследить на кривых зависимости потенциала от количества электричества, которые мы в дальнейшем для краткости будем называть кривыми заряжения.

На рис. 2 представлены полученные нами кривые заряжения для активного порошкового кобальтового электрода в растворах щелочи различной концентрации при 25°C, где на оси ординат отложены потенциалы против обратимого водородного электрода в таком же растворе щелочи, а на оси абсцисс — количество прошедшего электричества. Как видно из этих кривых, при анодной поляризации постоянной силой тока в 10^{-3} A активного порошкового электрода с массой 0,02 г потенциал возрастает с двумя задержками.

Первая задержка потенциала происходит примерно при 0,15 V и соответствует первому анодному процессу окисления кобальта в щелочи. На поляризационной кривой этому участку соответствует более пологая часть кривой *II* на рис. 1. Вторая задержка происходит при потенциале 1,05 V и соответствует второму анодному процессу окисления. При дальнейшем пропускании электричества потенциал электрода делает еще скачок и при потенциале примерно 1,5 V на электроде вследствие наступления полной пассивации по отношению к первому и второму анодным процессам начинается выделение кислорода. Первая задержка потенциала

для 1 N KOH заканчивается при пропускании 33 кулонов на 0,02 г порошка кобальта, а вторая, примерно, в 8 раз короче первой.

Из кривых рис. 2 далее видно, что выход первого анодного процесса* в пределах концентрации от 1 до 8 N KOH очень мало зависит от

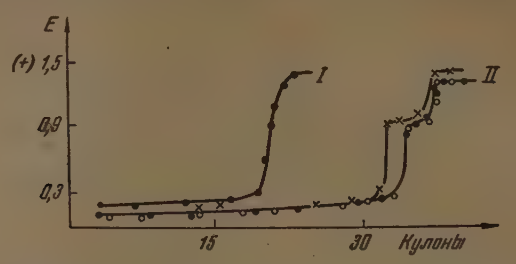


Рис. 2. Кривые заряжения активного порошкового кобальтового электрода с массой 0,02 г при силе тока 1 mA. I — ••• 0,1 N KOH, II — ××× 1 N KOH, ooo 4 N KOH, ••• 8 N KOH

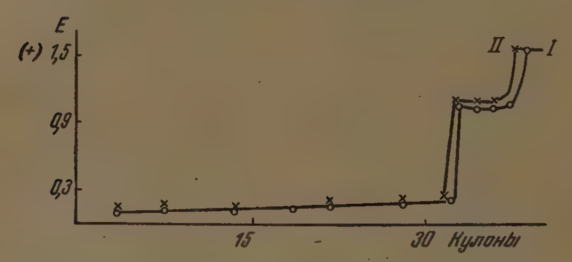


Рис. 3. Кривые заряжения активного порошкового кобальтового электрода с массой 0,02 г в 1 N KOH. $I - i = 5 \cdot 10^{-4}$ A, $II - i = 10^{-3}$ A

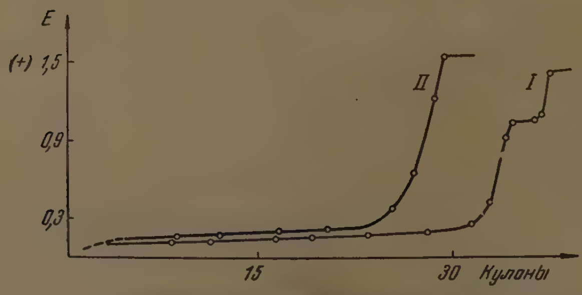


Рис. 4. Кривые заряжения активного порошкового кобальтового электрода с массой 0,02 г в 8 N KOH. $I - i = 10^{-3}$ A, $II - i = 10^{-2}$ A

концентрации щелочи, а для 0,1 N KOH этот выход получается вдвое меньше и второй задержки на кривой не наблюдается. С разбавлением

* Количество электричества, которое пошло на образование первой задержки потенциала, в дальнейшем, согласно терминологии, принятой в последнее время в некоторых советских работах, будем называть: выход первого анодного процесса, а количество электричества, которое пошло на образование второй задержки, — выход второго анодного процесса.

щелочи потенциал первого анодного процесса несколько смещается к более положительным значениям.

Для выяснения влияния силы анодного тока на величину выхода первого и второго анодного процессов были поставлены отдельные опыты анодной поляризации одинаковой массы электрода при различной силе поляризующего тока. Эти опыты показали, что с увеличением силы тока выход анодного процесса несколько уменьшается. Как видно из рис. 3, перенапряжение анодного процесса при переходе от $i = 5{,}10^{-4}$ A к $i = 10^{-3}$ A слегка повышается и выход процесса уменьшается весьма незначительно. При увеличении силы тока в 10 раз перенапряжение первого анодного процесса, как это видно из рис. 4, увеличивается примерно на 0,04 V, а задержки потенциала, соответствующей второму анодному процессу, на кривой заряжения не наблюдается.

Выход процесса при повторной анодной поляризации

После полного окисления анодной поляризацией порошкового кобальтового электрода с массой 0,02 г в растворе щелочи до выделения кисло-

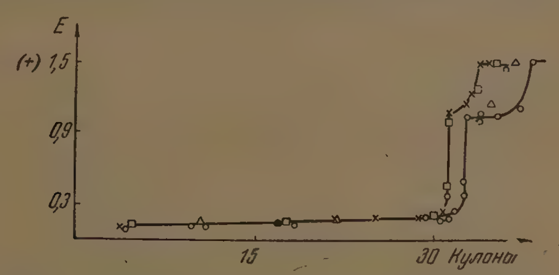


Рис. 5. Выход анодного процесса при повторных циклах на порошковом кобальтовом электроде в 1 N KOH. • — I, ××× — II, ooo — IV, △△△ — VI, □□□ — VII цикл

рода последний был подвергнут катодной поляризации силой тока в 10 mA в течение 18—20 час., а потом опять повторной анодной поляризации той же силой тока, что и при первом цикле (1 mA). Это дает возможность выяснить полноту восстанавливаемости при катодной поляризации анодно-окисленного электрода. Такие опыты с повторным анодным окислением (разряд) и повторным восстановлением (заряд) были проведены с порошковым кобальтовым электродом в 1 и 8 N растворах KOH. Как видно из полученных кривых (рис. 5), при повторных циклах заряд — разряд выход анодного процесса уменьшается очень незначительно. Повторение циклов не влияет на величину потенциала как первой, так и второй задержки.

Активный гладкий кобальтовый электрод

Опыты были проделаны как с электродом с общей видимой поверхностью около 5 см², так и с электродом с поверхностью около 1 см². Предварительная подготовка и шлифовка электрода производилась так же, как перед измерением перенапряжения водорода [2]. Прогревание в атмосфере водорода и предварительная катодная поляризация производились так же, как и с порошковым кобальтовым электродом.

Как видно из кривых рис. 6, с увеличением концентрации щелочи выход анодного процесса увеличивается. В концентрированных растворах щелочи, начиная с 4 N раствора KOH, по мере пропускания тока потен-

циал плавно растет и, не давая отчетливой задержки, при потенциале, соответствующем второму анодному процессу, как это наблюдалось для активного порошкового электрода, доходит до потенциала выделения кислорода.

Совершенно блестящая поверхность кобальта в начале анодной поляризации более или менее быстро (в зависимости от концентрации щелочи)

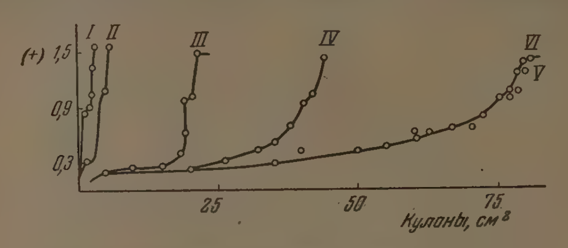


Рис. 6. Кривые заряжения активного гладкого кобальтового электрода при плотности тока 0,4 mA / см². *I* — 0,01 *N*, *II* — 0,1 *N*, *III* — 1 *N*, *IV* — 4 *N*, *V* — 8 *N*, *VI* — 10 *N* KOH

приобретает сперва светлокоричневый, затем коричневый, темнокоричневый и под конец, в области потенциалов второго анодного процесса и потенциала выделения кислорода, поверхность кобальта покрывается бархатисто-черной пленкой. Если электрод держать некоторое время при потенциале, при котором выделяется кислород, то окисная пленка, покрывающая электрод, делается совершенно черной.

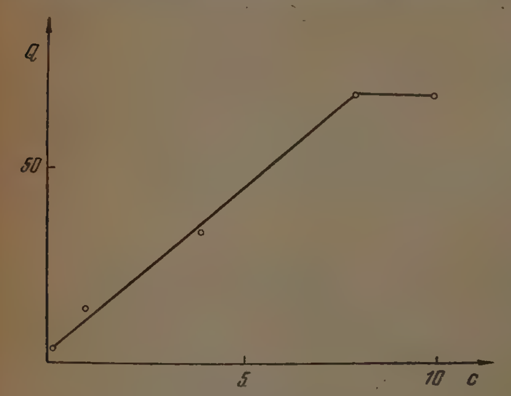


Рис. 7. Зависимость выхода первого анодного процесса от концентрации щелочи

В разбавленных растворах щелочи 0,01 и 0,1 *N* KOH это явление не происходит, электрод быстро пассивируется, и выделение кислорода происходит на блестящей поверхности кобальта.

В 1 *N* растворе KOH в начале анодной поляризации электрод покрывается сперва розоватой прозрачной пленкой, которая по мере приближения к концу первой анодной задержки потенциала приобретает светлокоричневый оттенок. Интенсивность окраски электрода получается тем больше, чем концентрированнее раствор щелочи.

В разбавленных растворах от 0,01 до 1 *N* KOH во все время анодной поляризации раствор щелочи остается бесцветным. В 1 *N* растворе щелочи, ближе к концу первой задержки потенциала, коричневая окраска электрода слегка передается также раствору, непосредственно прилегающему к электроду, а, начиная с 4 *N* KOH и в более концентрированных растворах щелочи, раствор окрашивается с течением времени в голубой цвет. Голубое окрашивание появляется сперва около электрода и постепенно распространяется во всем объеме. Интенсивность окрашивания тем больше, чем более концентрирован раствор.

Такое окрашивание раствора щелочи при анодной поляризации ко-

бальта объясняется появлением в растворе комплексного иона $HCoO_2^-$, или CoO_2^{--}. В разбавленных растворах щелочи отсутствие окрашивания, очевидно, объясняется тем, что концентрация указанных комплексных ионов в растворе мала из-за малой растворимости в разбавленной щелочи.

Из кривых рис. 6 далее видно, что увеличение выхода анодного процесса с увеличением концентрации щелочи наблюдается до 8 N концентрации KOH. Дальнейшее увеличение концентрации щелочи больше не увеличивает выход процесса. Кривые в 8 и 10 N KOH заканчиваются при одинаковом количестве пропущенного электричества.

Зависимость выхода первого анодного процесса от концентрации щелочи в интервале концентраций от 0,1 до 8 N подчиняется простому линейному закону, как это видно из рис. 7, где Q — выход процесса в кулонах, c — концентрация щелочи.

Катодное восстановление кобальтового электрода, окисленного при анодной поляризации

С целью выяснения обратимости процессов, происходящих на кобальтовом электроде при анодной поляризации последнего в растворах щелочи,

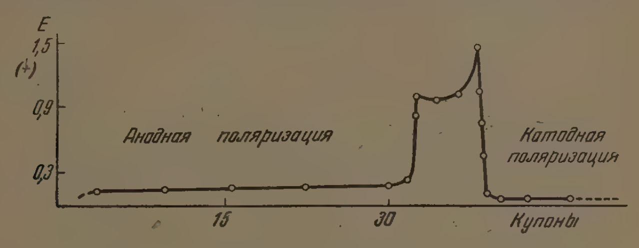


Рис. 8. Кривая анодной и катодной поляризации активного порошкового кабальтового электрода при силе тока 10^{-3} A в 1 N KOH

было исследовано поведение порошкового кобальтового электрода в растворах щелочи при катодной поляризации. Снятие катодных кривых производилось следующим образом. После снятия анодных кривых, когда на электроде начинается выделение кислорода, последний переключался на катодную поляризацию при той же силе тока, при которой были получены анодные кривые.

Как видно из рис. 8, кривая катодной поляризации кобальта получается не симметричной кривой анодной поляризации. На кривой катодной поляризации нет участка, соответствующего второму анодному процессу, а участок, соответствующий первому процессу, расположен примерно на 0,12 V катоднее последнего.

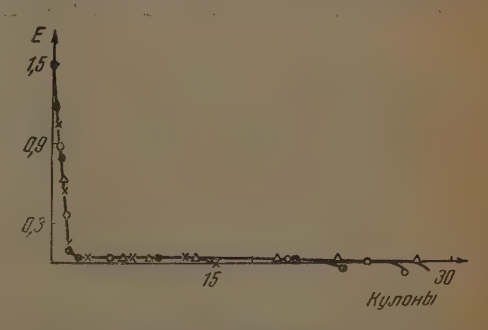


Рис. 9. Катодное восстановление окисленного при анодной поляризации кобальтового электрода при силе тока 10^{-3} A. ××× — 0,1 N, ••• — 1 N, ooo — 4 N, △△△ — 8 N KOH

Исследование кривых катодной поляризации в широком интервале концентрации щелочи от 0,1 до 8 KOH (рис. 9) показывает, что независимо от концентрации щелочи катодное восстановление анодно-окисленного кобальтового электрода во всех случаях дает кривые катодной

поляризации только с одним горизонтальным участком, соответствующим первому анодному процессу. Для всех концентраций длина катодной задержки потенциала получается меньше, чем анодной. Однако если сделать соответствующую поправку на ионизацию водорода, которая несомненно имеет место при анодной поляризации электрода в растворе, насыщенном водородом*, и которая идет одновременно с первым анодным процессом, потребляя некоторое количество электричества, то выход катодного процесса будет примерно соответствовать выходу анодного.

Как видно из рис. 9, потенциал катодного восстановления в широком интервале исследованных нами концентраций не зависит от концентрации щелочи.

Обсуждение результатов

Как видно из рис. 2, кривые анодной поляризации порошкового кобальтового электрода по общему виду напоминают кривые, полученные ранее с порошковым [3] и гладким [4] железным электродом в растворах щелочи. Однако в то время, как задержки потенциала, отвечающие первому и второму анодным процессам, происходящим на электроде, в случае железа отличаются между собой примерно на 0,24 V, в случае кобальта эта разница составляет примерно 1 V. Таким образом, в случае кобальта второй анодный процесс окисления происходит при гораздо более положительном потенциале, и выход этого процесса гораздо меньше, чем выход первого анодного процесса. В то время как для железа соотношение длины первой анодной задержки потенциала ко второй выражается как 2 : 1, для кобальта это соотношение составляет примерно 8 : 1.

Простой расчет показывает, что для 1 N и более высоких концентраций щелочи до конца первого анодного процесса окисляется примерно 55% взятого количества порошкового кобальта, а остальная часть не успевает окислиться из-за наступающей пассивации.

Однако тот факт, что при больших концентрациях щелочи не возрастает процент использования массы, показывает, что ограничение происходит также из-за затруднения подводки тока к активным частицам порошка кобальта внутри ламели.

Из рис. 6 видно, что кривые анодной поляризации гладкого кобальтового электрода имеют такой же вид, как и порошкового, с двумя задержками потенциала, отвечающими примерно тем же значениям потенциала. Переход от первого анодного процесса ко второму в случае гладкого кобальта ясно заметен только в случае 1 N KOH. В более концентрированных растворах щелочи такого резкого перехода от первого анодного процесса ко второму не наблюдается. Обе задержки потенциала «размазаны», что, повидимому, связано с ускорением процесса пассивации с одновременным увеличением интенсивности электрохимического процесса растворения кобальта. Несколько более завышенное значение потенциала первого анодного процесса на гладком кобальте по сравнению с порошком объясняется, очевидно, также пассивацией поверхности гладкого кобальта.

Нами было показано на основании сравнения кривых перенапряжения [2], что истинная поверхность порошкового кобальта с массой в 1 г больше 1 см² видимой поверхности гладкого кобальтового электрода в 40 раз. Измерение емкости двойного слоя на гладком кобальте показало, что истинная поверхность гладкого кобальта равна примерно четырехкратному значению видимой поверхности. На этом основании можно приблизительно принять, что величина истинной поверхности порошкового ко-

* Этот процесс, обратный выделению водорода, мы условно называем ионизацией водорода, хотя в щелочных растворах этот процесс заключается в образовании молекул воды из водорода и ионов гидроксила.

бальта с массой в 1 г равна 160 см². Исходя из этого, можно рассчитать емкость первого анодного процесса окисления при расчете на 1 см² истинной поверхности порошкового кобальта. Как видно из рис. 2, выход электрохимического процесса, соответствующий первому анодному процессу, на 0,02 г порошкового кобальта составляет примерно 32 кулона, а при расчете на 1 г — $1{,}6 \cdot 10^3$ кулонов. Следовательно, выход первого анодного процесса при расчете на 1 см² истинной поверхности порошкового кобальта составляет около 10 кулонов при плотности тока $3{,}10^{-4}$ А/см² для истинной поверхности. Если эту величину сравнить с емкостью первого анодного процесса для порошкового железного электрода при аналогичных условиях [3], то в случае кобальта выход процесса получается гораздо больше, чем для железа. Аналогичная картина получается и при сравнении гладкого кобальтового электрода с гладким железным электродом [4]. Такая большая разница в выходе электрохимического процесса между кобальтом и железом указывает на то, что кобальт в растворе щелочи одной и той же концентрации является гораздо более электрохимически активным, чем железо.

Электрохимия первого анодного процесса

По мнению Грубе [1], в интервале потенциала первой анодной задержки на поверхности кобальта образуется Co_3O_4 или его гидрат. Это предположение Грубе об образовании Co_3O_4 мало вероятно, так как прямое образование Co_3O_4 в одном акте из-за сложности молекулы, вообще говоря, невероятно, а для образования Co_3O_4 в результате реакции между $Co(OH)_2$ и $Co(OH)_3$ должен быть достигнут потенциал образования $Co(OH)_3$.

Пусть E_1 — потенциал системы $Co Co(OH)_3$ против обратимого водородного электрода в таком же растворе. Тогда $3FE_1$ будет свободная энергия образования одной граммолекулы $Co(OH)_3$ из металлического кобальта. Соответственно, пусть E_2 — потенциал системы $Co|Co(OH)_2$ а $2FE_2$— свободная энергия образования одной граммолекулы $Co(OH)_2$ и E_3 — потенциал системы $Co(OH)_2|Co(OH)_3$, а FE_3 — свободная энергия образования одной граммолекулы $Co(OH)_3$ из $Co(OH)_2$. Исходя из аддитивности энергии, можно написать

$$3FE_1 = 2FE_2 + FE_3. \qquad (1)$$

Так как E_2 соответствует потенциалу процесса $Co\,Co(OH)_2$ и равен $+\,0{,}1$ V, а E_3 — потенциалу процесса $Co(OH)_2Co(OH)_2$ и равен $+\,1{,}03$ V, то из уравнения (1) следует

$$E_1 = \frac{1{,}23}{3} = 0{,}41\ \text{V}.$$

Таким образом получаем, что ниже, чем 0,41 V, против обратимого водородного электрода в таком же растворе, трехвалентный кобальт из металлического образоваться не может. Так как при 0,41 V или несколько выше этого потенциала мы ни разу не получали задержки потенциала, то можно допустить, что процесс $Co\,Co(OH)_3$ практически не идет. Поэтому нельзя предполагать, что Co_3O_4 может образоваться ранее достижения потенциала 1,03 V — потенциала образования $Co(OH)_3$ из $Co(OH)_2$.

По нашим данным при первой анодной задержке потенциала на поверхности кобальта образуется $Co(OH_2)$.

Это можно обосновать следующими соображениями:

1. Равновесный потенциал системы $Co\,Co(OH)_2$ против обратимого водородного электрода в $1N$ KOH равен 0,1 V [5]. Первый анодный процесс, как видно из рис. 2, идет при малых плотностях тока примерно при

этом потенциале. Совпадение обратимого потенциала системы $CoCo(OH)_2$ с потенциалом первого анодного процесса указывает на образование $Co(OH)_2$.

2. На железном электроде в аналогичных условиях при первом анодном процессе образуется $Fe(OH)_2$ [4]. По аналогии с железом более вероятно образование $Co(OH)_2$.

3. Первый анодный процесс вполне обратим, т. е. при катодном восстановлении продукт первого анодного процесса легко восстанавливается при потенциале, весьма мало отличающемся от обратимого потенциала системы $Co|Co(OH)_2$.

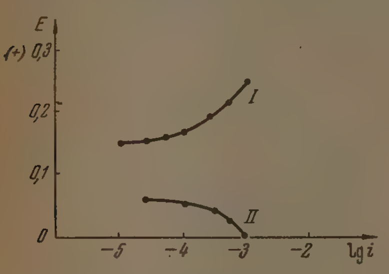


Рис. 10. Кривые перенапряжения процессов: *I* — $Co \rightarrow Co(OH)_2$ и *II* — $Co(OH)_2 \rightarrow Co$

Легкая восстанавливаемость процесса $CoCo(OH)_2$ подтверждает предположение об образовании $Co(OH)_2$. Одинаковое отклонение потенциалов анодного и катодного процессов от равновесного потенциала $Co|Co(OH)_2$, выражающееся в симметричности кривых перенапряжения относительно равновесного потенциала (рис.10), а также приблизительное равенство выходов катодного и анодного процессов подтверждают, что процессы эти соответствуют переходу $Co \rightarrow Co(OH)_2$ и обратно.

На основании наших опытов можно полагать, что причиной прекращения первого анодного процесса является не накопление продукта этого процесса $Co \rightarrow Co(OH)_2$, который, выпадая из раствора, не образует плотного изолирующего слоя на электроде. Это видно хотя бы из того, что даже в середине первого анодного процесса, когда образовалось достаточно большое количество $Co(OH)_2$, перенапряжение растворения кобальта сохраняет линейную зависимость от логарифма плотности тока с наклоном кривой 0,07 V (рис. 10). Следовательно, $Co(OH)_2$ не создает омического сопротивления на электроде.

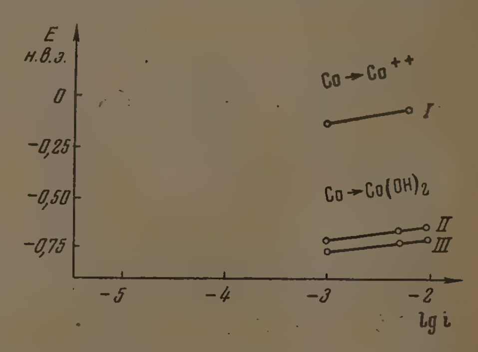


Рис. 11. Зависимость потенциала от логарифма плотности тока для процессов: *I* — $Co \rightarrow Co^{++}$ и *II* — $Co \rightarrow Co(OH)_2$; *II* — в 1 *N* KOH и *III* — в 8 *N* KOH

Сравнивая кривую перенапряжения процесса анодного растворения кобальта в кислоте $Co \rightarrow Co^{++}$ (кривая *I* рис. 11) с кривой перенапряжения первого анодного процесса $Co \rightarrow Co(OH)_2$ в щелочи (кривая *II* рис. 11) и экстраполируя кривую *I* до потенциалов, при которых производились измерения анодного перенапряжения в щелочных растворах, видим, что процесс $Co \rightarrow Co^{++}$ происходит при одинаковых потенциалах в сотни тысяч раз медленнее процесса $Co \rightarrow Co(OH)_2$ и, следовательно, никак не может считаться промежуточной стадией при образовании $Co(OH)_2$. По всей вероятности, при растворении кобальта в щелочах основную роль играет реакция кобальта с гидроксильными ионами. На это указывает еще и то, что протекание процесса $Co \rightarrow Co(OH)_2$ с увеличением концентрации щелочи облегчается (рис. 6).

Однако пассивация кобальта, наблюдаемая при анодной поляризации последнего в растворах щелочи, дает основание предполагать, что ионы гидроксила принимают участие не только в процессе анодного растворения кобальта, но также и в процессе пассивации.

Причиной прекращения первого анодного процесса является пассивация поверхности электрода. Пассивирующий окисел, можно полагать, представляет собою промежуточный продукт в процессе анодного растворения кобальта. На основании наших данных, а также по аналогии с выводами, полученными при исследовании железного электрода [6], можно придти к заключению, что пассивность поверхности кобальта в растворах щелочи определяется наличием адсорбционных пассивирующих окислов, образующихся на поверхности кобальта параллельно с образованием $Co(OH)_2$.

Механизм процесса $Co \rightarrow Co(OH)_2$ и $Co(OH)_2 \rightarrow Co$

Как видно из кривой рис. 10, перенапряжение первого анодного процесса в условиях, когда пассивацией электрода можно пренебречь (первая половина первой анодной задержки), увеличивается линейно с логарифмом плотности тока. Коэффициент наклона полулогарифмической поляризационной кривой при плотности тока больше, чем 10^{-5} А/см², равен приблизительно 0,04 V.

Из рис. 2 и 9, а также из рис. 6, видно, что для активного кобальта перенапряжение не зависит от концентрации щелочи *, т. е.

$$\eta_a = 0{,}04 \lg i + \text{const},$$

где η_a — перенапряжение анодного процесса, i — сила тока.

Из этого следует, что при увеличении концентрации щелочи в 10 раз потенциал электрода уменьшается приблизительно на 0,06 V. Таким образом, зависимость потенциала анода от плотности тока и от концентрации щелочи можно выразить через

$$E_a = 0{,}04 \lg i_a - 0{,}06 \lg [OH^-] + \text{const},$$

т. е. приблизительно

$$E_a = \frac{RT}{2F} \ln i_a - \frac{RT}{F} \ln [OH^-] + \text{const}.$$

Сравнивая кривые катодного восстановления анодно-окисленного кобальта (рис. 8) с аналогичными кривыми, полученными Б. Н. Кабановым и Д. Лейкис для железа [4], видим, что в случае железа на кривой катодного восстановления имеется участок, соответствующий восстановлению трехвалентного железа, а на кобальте этого участка нет. Следовательно, продукт, образованный при втором анодном процессе, не восстанавливается при потенциалах, отличных от обратимого потенциала системы $Co(OH)_2Co(OH)_3$ в отрицательную сторону на столько же, на сколько в положительную сторону отличается от него потенциал второй задержки. Не происходит это восстановление также и при всех потенциалах положительнее потенциала процесса $Co(OH)_2 \rightarrow Co$. Это можно объяснить тем, что трехвалентный кобальт, образующийся во время второй задержки потенциала, весь расходуется на реакцию с $Co(OH)_2$ с образованием Co_3O_4.

Из рис. 9 свидно, что кривые в горизонтальной части, отвечающие восстановлению $Co(OH)_2 \rightarrow Co$, для всех концентраций щелочи практически

* Несколько завышенное значение потенциала на кривой первого анодного процесса в случае 0,1 N KOH (рис. 2) объясняется пассивацией электрода при этой концентрации щелочи.

совпадают. Отсюда следует, что перенапряжение катодного процесса, так же как и анодного, не зависит от концентрации щелочи. Затем, кривые процесса $Co(OH)_2 \rightarrow Co$ расположены приблизительно симметрично кривым первого анодного процесса и удалены от равновесного потенциала системы в отрицательную сторону примерно на столько же, на сколько удалены кривые анодного окисления от равновесного потенциала в положительную сторону, т. е. восстановление $Co(OH)_2 \rightarrow Co$ идет примерно с таким же перенапряжением, как и образование $Co \rightarrow Co(OH)_2$ (рис. 8).

Следует отметить, что существенное значение кривых катодного восстановления заключается в том, что они дали возможность выяснить независимость перенапряжения катодного процесса от концентрации щелочи. На основании анодных кривых это нельзя было вполне выяснить из-за пассивации, особенно при малых концентрациях щелочи.

В случае железа из-за выделения водорода нельзя было выяснить зависимость катодного процесса от концентрации щелочи. Знание зависимости перенапряжения от концентрации щелочи необходимо для выяснения механизма процесса.

Как видно из кривой перенапряжения процесса $Co(OH)_2 \rightarrow Co$ (рис. 10), наклон кривой, как и для перенапряжения процесса $Co \rightarrow$ $\rightarrow Co(OH)_2$ при плотности тока больше, чем 10^{-5} А/см^2, равен примерно 0,04 V. Как было отмечено выше, перенапряжение катодного процесса не зависит от концентрации щелочи, т. е.

$$\eta_к = \frac{RT}{2F} \ln i_к + \text{const}.$$

Тогда зависимость потенциала катода от концентрации щелочи и плотности тока выразится через

$$E_к = -\frac{RT}{2F} \ln i_к - \frac{RT}{F} \ln [OH^-] + \text{const}.$$

Второй анодный процесс

По потенциалу, при котором происходит второй анодный процесс, последний соответствует образованию трехвалентного кобальта, так как обратимый потенциал системы $Co(OH)_2Co(OH)_3$ равен $+$ 0,2 V [5] против нормального водородного электрода, а против щелочного обратимого электрода в 1 N растворе щелочи равен $+$ 1,03 V. Как видно из кривых рис. 2, вторая задержка потенциала происходит примерно при этом потенциале. Однако выход процесса не соответствует количеству всего имеющегося на электроде $Co(OH)_2$, а гораздо меньше. Если действительно при второй задержке потенциала образуется Co_2O_3 или $Co(OH)_3$, то он должен восстанавливаться без перенапряжения. Но на самом деле восстановление трехвалентного кобальта не происходит ни вблизи его обратимого потенциала, ни на всем интервале потенциала от обратимого потенциала системы $Co(OH)_2|Co(OH)_3$ до обратимого потенциала $CoCo(OH)_2$. Из того факта, что окисел, образованный при второй задержке потенциала, не восстанавливается при указанных выше потенциалах, следует, что, вероятно, при второй задержке образуется Co_3O_4 (или гидрат этого соединения), который очень трудно восстанавливается, и для восстановления которого требуется значительно более отрицательный потенциал, чем потенциал системы $Co(OH)_2|Co(OH)_3$. Отсутствие на электроде Co_2O_3 или $Co(OH)_3$ при второй задержке потенциала объясняется, очевидно, тем, что последнее мгновенно переходит в Co_3O_4, реагируя с $Co(OH)_2$. Непосредственное электрохимическое образование

Co_3O_4 из кобальта не идет из-за высокого перенапряжения этого процесса. Причиной этого, повидимому, является сложность молекулы Co_3O_4.

Интересно отметить, что Co_3O_4 не тормозит восстановление $Co(OH)_2$. но ограничивает окисление $Co(OH)_2$ до $Co(OH)_3$. Возможно, что это связано с различием потенциалов этих процессов. Нечто аналогичное имеется в случае железа [3], где двухвалентное железо не полностью восстанавливается, но беспрепятственно окисляется.

Наступающая пассивация электрода быстро прекращает активный процесс образования Co_3O_4. Потенциал электрода делает резкий скачок, и при потенциале примерно 1,5 V наблюдается новая задержка потенциала. Кобальт в электрохимическом отношении делается совершенно пассивным, и на нем происходит выделение кислорода.

По Грубе [1], выделение кислорода на кобальте при этом потенциале происходит за счет самопроизвольного разложения образовавшегося на кобальте высшего окисла по реакции:

$$4CoO_2 \rightarrow 2Co_2O_3 + O_2.$$

Как показали наши опыты, если прекратить ток после некоторого времени выделения кислорода при потенциале 1,5 V, то потенциал электрода, не делая остановки, быстро падает до значения потенциала первого анодного процесса. Это указывает на то, что при третьей задержке потенциала не образуется электрохимически активного продукта, не распадающегося мгновенно. На это указывает и то, что количество кислорода, собранное после начала выделения за определенное время, как-раз соответствует количеству прошедшего электричества. Возможно, согласно предположению Грубе, что при третьей задержке потенциала образуется CoO_2, но тут же разлагается, не успевая образовать на электроде отдельную фазу.

Выводы

1. Получены кривые заряжения для активного порошкового и гладкого кобальтового электродов в растворах щелочи различной концентрации.

2. Установлено, что выход процесса $Co \rightarrow Co(OH)_2$ при расчете на 1 $см^2$ истинной поверхности электрода на кобальте гораздо больше, чем выход процесса $Fe \rightarrow Fe(OH)_2$ на активном железе.

3. Исследование повторных циклов разряд — заряд показало, что выход анодного процесса на порошковом кобальтовом электроде после первого цикла незначительно сокращается, а последующие циклы примерно сохраняют постоянство выхода.

4. Получены кривые перенапряжения анодного процесса $Co \rightarrow Co(OH)_2$ и кривые перенапряжения катодного процесса $Co(OH)_2 \rightarrow Co$ в растворе щелочи. Наклоны кривых перенапряжения как анодного, так и катодного процессов оказались примерно одинаковыми и равными 0,03—0,04 V.

5. Установлено, что перенапряжение как катодного процесса $Co(OH)_2 \rightarrow Co$, так и анодного процесса $Co \rightarrow Co(OH)_2$ не зависит от концентрации щелочи.

6. Показано, что осадок $Co(OH)_2$, образующийся из кобальта во время первого анодного процесса, не обладает значительным омическим сопротивлением и не может явиться причиной пассивации поверхности кобальта. Промежуточной стадией анодного процесса является адсорбционное соединение гидроксила на поверхности кобальта.

7. Показано, что растворение кобальта в щелочи происходит не че-

рез непосредственную ионизацию кобальта, а через образование адсорбционного соединения кобальта с гидроксилом и последующего растворения последнего в виде комплексного иона.

Среднеазиатский государственный
университет
Ташкент

Поступила
24. X. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Grube, O. Feucht. Zs. Elektroch., 26, 568, 1922.
2. А. Муртазаев, Журн. физ. химии, 23, 1247, 1949.
3. С. Розенцвейг и Б. Н. Кабанов, Журн. физ. химии, 22, 1214, 1948.
4. Б. Н. Кабанов, и Д. Лейкис, Журн. физ. химии, 20, 995, 1946.
5. Latimer, The oxidation states of the elements and their potentials in aqueous solutions, New York 1936.
6. Б. Н. Кабанов и Д. Лейкис, ДАН, 58, 1685, 1947.

УДЕЛЬНЫЙ ВЕС И ВЯЗКОСТЬ СИСТЕМЫ ВОДА — ДИЭТИЛФОРМАМИД

Е. Н. Васенко и С. М. Дубровский

Исследование физико-химических свойств растворов в системе формамид — диэтилформамид, выполненное нами [1], показало значительное взаимодействие компонентов. Если это взаимодействие сводится в основном к образованию водородных связей типа $>N-H\ldots O=C<$, то при растворении диэтилформамида в воде следует ожидать образования межмолекулярной водородной связи типа $\overset{H}{\diagdown}O-H\ldots O=C\langle$. В этом случае следует также ожидать появления максимума на изотермах вязкости растворов, причем этот максимум может проявиться более отчетливо благодаря близким значениям вязкости чистых компонентов — воды и диэтилформамида.

Представляло значительный интерес сравнить поведение двух сильно ассоциированных жидкостей — воды и формамида — в присутствии диэтилформамида, взаимодействие которого с указанными веществами аналогично. Исходя из указанных соображений, мы предприняли изучение физико-химических свойств системы вода — диэтилформамид. Полученные результаты исследования вязкости и удельного веса 14 растворов в одной серии опытов при 15, 20, 25, 30, 35 и 40° и 14 растворов в другой — при 0, 50 и 75° излагаются в настоящем сообщении.

Растворы так же, как и в случае системы формамид — диэтилформамид, готовились методом взвешивания. Методика определения удельного веса, а также синтез и очистка диэтилформамида и воды описаны нами ранее [1]. Для определения вязкости в первой серии опытов (при 15, 20, 25, 30, 35 и 40°) был применен вискозиметр типа Убеллоде — Гольде [2]. Разность давлений в системе создавалась при помощи установки, подобной той, которая описана в работе [3]; для измерения разности давлений применялся водяной открытый манометр с зеркальной шкалой. Воздух, поступающий в вискозиметр (при измерении вязкости чистого диэтилформамида и его концентрированных растворов), высушивался, проходя над слоем свежепрокаленной натронной извести в специальных ловушках. Ошибки опытов в этой серии не превышали 0,1 %.

Во второй серии опытов (при 0,50 и 75°) был применен замкнутый вискозиметр типа вискозиметра А. Торопова [4], ошибки опыта составляют около 0,2%.

Ошибка при определении удельного веса в первой серии опытов была около 0,01%; во второй — колебалась в пределах 0,01—0,03%.

Результаты опытов

Результаты определения удельного веса в первой и второй серии опытов представлены в табл. 1 и 2.

Рассчитанные на основе опытов первой и второй серии значения вязкости растворов и чистых компонентов изображены графически в виде изотерм на рис. 1.

На рис. 2 показаны политермы вязкости чистых компонентов воды и диэтилформамида, а также для сравнения раствора, содержащего 20 мол. % диэтилформамида.

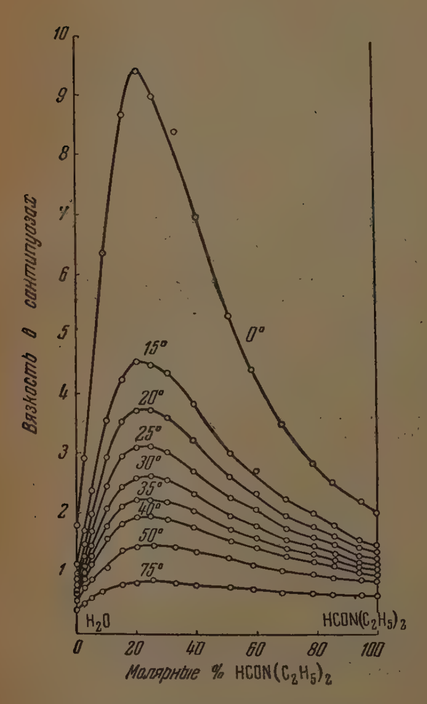
Рассчитанный нами температурный коэффициент вязкости для первой серии опытов в интервалах, равных 5° С, приводится в табл. 3.

Значения удельного веса и вязкости воды взяты из Справочника химика [5].

Таблица 1

Удельные веса d_4^t системы диэтилформамид — вода

Состав мол. % $HCON(C_2H_5)_2$	Температура °C					
	15	20	25	30	35	40
0,000	0,9991	0,9982	0,9971	0,9957	0,9941	0,9922
2,5323	0,9935	0,9922	0,9905	0,9884	0,9863	0,9838
4,793	0,9913	0,9889	0,9867	0,9839	0,9813	0,9785
10,0[illegible]0	0,9854	0,9819	0,9786	0,9751	0,9715	0,9676
15,564	0,9772	0,9732	0,9694	0,9652	0,9611	0,9568
19,849	0,9716	0,9675	0,9634	0,9588	0,9546	0,9502
24,961	0,9645	0,9604	0,9566	0,9515	0,9474	0,9429
30,134	0,9585	0,9541	0,9[illegible]95	0,9451	0,9405	0,9358
39,698	0,9483	0,9438	0,9392	0,9347	0,9300	0,9258
51,791	0,9369	0,9323	0,9279	0,9234	0,9187	0,9144
61,724	0,9321	0,9274	0,9230	0,9184	0,9130	0,9094
69,815	0,9251	0,9207	0,9161	0,9118	0,9071	0,9027
79,206	0,9213	0,9168	0,9123	0,9080	0,9037	0,8991
85,741	0,9177	0,9131	0,9086	0,9043	0,8997	0,8951
94,792	0,9120	0,9079	0,9033	0,8988	0,8948	0,8902
100,00	0,9094	0,9051	0,9009	0,8974	0,8923	0,8879



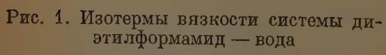


Рис. 1. Изотермы вязкости системы диэтилформамид — вода

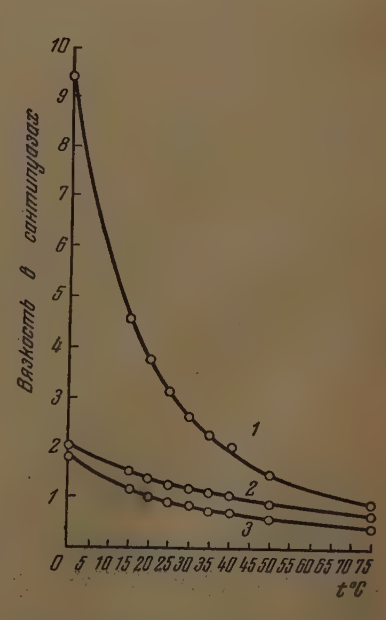


Рис. 2. Политермы вязкости системы диэтилформамид — вода: *3* — вода, *2* — диэтилформамид, *1* — раствор, содержащий 20 мол. % диэтилформамида

Таблица 2

Удельные веса d_4^t системы диэтилформамид — вода

Состав мол. % $HCON(C_2H_5)_2$	Температура °C		
	0	50	70
0,000	0,9999	0,9881	0,9749
2,535	0,9975		
2,669		0,9782	0,9628
4,960		0,9717	0,9542
8,384	0,9965	0,9630	0,9438
15,265	0,9899	0,9490	0,9273
20,053	0,9857	0,9432	0,9202
25,466	0,9775	0,9332	0,9099
33,256	0,9713	0,9262	0,9022
39,981	0,9619	0,9164	0,8924
50,819	0,9570	0,9059	0,8819
58,886	0,9 60	0,9008	0,8767
68,347	0,9387	0,8939	0,8705
78,788	0,9332	0,8891	0,8657
85,503	0,9294	0,8856	0,8631
94,792	0,9254	0,8818	0,8596
100,00	0,9229	0,8793	0,8574

Таблица 3

Температурный коэффициент $\alpha \cdot 10^2$ вязкости системы вода — диэтилформамид

$$\left[\alpha = \frac{\eta_{t_1} - \eta_{t_2}}{(t_2 - t_1)\eta_{t_2}}\right]$$

Мол. % $HCON(C_2H_5)_2$	Температурный интервал °C				
	15—20	20—25	25—30	30—35	35—40
0,000	2,69	2,49	2,32	2,16	2,03
2,5323	3,19	3,00	2,62	2,58	2,26
4,793	3,72	3,37	3,12	2,77	2,66
10,040	4,24	3,80	3,66	3,11	3,04
15,564	4,32	3,91	3,69	3,39	3,16
19,849	4,40	4,11	3,89	3,43	3,12
24,961	4,34	3,96	3,75	3,33	3,04
30,134	4,08	3,86	3,61	3,24	2,99
39,698	3,85	3,78	3,21	2,77	2,56
51,791	3,07	3,01	2,88	2,75	2,35
61,724	3,00	2,79	2,69	2,53	2,29
69,815	2,69	2,52	2,37	2,10	2,07
79,306	2,44	2,36	2,09	2,05	2,01
85,741	2,22	2,11	2,04	1,85	1,76
94,792	2,04	1,91	1,92	1,64	1,69
100,00	1,94	1,81	1,75	1,63	1,50

Обсуждение результатов

Изотермы удельного веса при выражении состава в объемных долях представляют собою кривые, обращенные выпуклостью от оси составов, заметно отклоняющиеся от прямой при наиболее низких температурах (0—15°). Таким образом, наблюдается известный параллелизм в изменении с составом удельного веса в изучаемой системе и в системе формамид — диэтилформамид. Более значительное отклонение от прямолиней-

ного хода изотерм в системе вода — диэтилформамид вызывается, очевидно, наложением дополнительного эффекта — изменения структуры воды под влиянием температуры.

Все полученные нами изотермы вязкости характеризуются наличием максимума, едва заметного при 75° и резко выраженного при низких температурах, особенно при 0°.

Исследование вязкости в значительном температурном интервале позволило выяснить ее температурную зависимость, являющуюся, согласно М. И. Усановичу [6], более важной характеристикой, чем вязкость.

Как изотермы вязкости, так и ее температурный коэффициент дают максимум около 20 мол. % диэтилформамида. При повышении температуры положение максимума слегка смещается в сторону большего содержания диэтилформамида, подобно тому, как это было показано для таких типичных иррациональных систем, как хлораль — вода и хлораль — этиловый спирт, Н. С. Курнаковым и Н. Н. Ефремовым [7] и для системы $SnBr_4$ — C_2H_5OH Н. С. Курнаковым и Н. К. Воскресенской [8]. Система вода — диэтилформамид подобна системе формамид — диэтилформамид, как этого и следовало ожидать, учитывая степень ассоциации воды и формамида и одинаковый тип взаимодействия их с диэтилформамидом. Различно в этих системах только направление смещения максимума изотерм вязкости с повышением температуры, что легко объясняется значительно более высокой вязкостью формамида по сравнению с водой.

Выводы

1. Исследованы вязкость и удельный вес растворов системы вода — диэтилформамид в интервале от 0 до 100 мол. % диэтилформамида и в температурном интервале от 0 до 75°.

2. Система вода — диэтилформамид является типичной иррациональной системой.

3. Показана аналогия в поведении систем вода — диэтилформамид и формамид — диэтилформамид. Причина этой аналогии заключается в одинаковом способе взаимодействия молекул чистых жидкостей (воды и формамида) между собой, с одной стороны, и с диэтилформамидом — с другой стороны.

4. Основной вид взаимодействия в рассматриваемых системах — образование водородных связей между атомами кислорода (вода — вода и вода — диэтилформамид) и атомами кислорода и азота (формамид — формамид и формамид — диэтилформамид).

Львовский политехнический институт и
Львовский сельскохозяйственный институт

Поступила
4. XI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. Васенко и С. Дубровский, Журн. физ. химии, 27, 281, 1953.
2. Г. И. Фукс, Вязкость и пластичность нефтепродуктов, ГТТИ, М.—Л., 1951.
3. Г. Барр, Вискозиметрия, ОНТИ, М.—Л., 1933.
4. А. Торопов, Журн. прикл. химии, 13, 1744, 1939.
5. Справочник химика, т. I, стр. 619, 864, Госхимиздат, М. — Л., 1951.
6. М. И. Усанович, Изв. Сектора физ. хим. анализа, 28, 128, 1949.
7. Н. С. Курнаков, Собрание избранн. работ, Ленинград, ОНТИ, т. I, 238, 1938.
8. Н. С. Курнаков, и Н. К. Воскресенская, Изв. АН СССР, сер. хим., 797, 1937.

ДИССОЦИАЦИЯ НЕКОТОРЫХ АДДИТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПИКРИНОВОЙ КИСЛОТЫ В НИТРОБЕНЗОЛЕ

С. В. Горбачев и Е. Я. Миндович

Целью нашего исследования мы ставим определение константы диссоциации аддитивных соединений пикриновой кислоты с нафталином и антраценом в одном и том же растворителе.

Применялась обычная методика криоскопических измерений.

Синтез перечисленных аддитивных соединений производился в запаянных ампулах. Навески отдельных компонентов в ампулах соответствовали их молекулярному соотношению 1 : 1. Нагреванием содержимого ампул до температуры плавления и последующим охлаждением получено соответствующее соединение в кристаллическом виде.

В данном случае растворитель должен хорошо растворять отдельные компоненты. Иначе, как это было показано в работе Димрота и Бомбергера [1] о растворимости соединений комплексного и аддитивного характера, имеет место разрушение соединения, связанное с переходом в раствор более растворимого компонента.

С другой стороны, нужно, чтобы растворимость обоих аддитивных соединений не была слишком мала, так как в этом случае имеют место большие ошибки в криоскопических измерениях. Кроме того, применяемый растворитель должен вызвать диссоциацию исследуемых соединений.

В подборе соответствующего этим требованиям растворителя учитывали известную формулу Вальдена, данную им для электролитов $\frac{C_1}{C_2} = \frac{D_1^3}{D_2^3}$, где C_1, C_2 — растворимости вещества в растворителе с диэлектрической постоянной D_1 и D_2. Зависимость константы диссоциации вещества дается правилом Нернста — Дж. Томсона и другой формулой Вальдена: $\frac{k_1}{k_2} = \frac{D_1^3}{D_2^3}$, где k_1 и k_2 — константы диссоциации вещества в растворителе с диэлектрической постоянной D_1, D_2.

Подходящим растворителем для этих веществ является нитробензол, который обладает высокой диэлектрической постоянной (34, 89 при 25°С) по сравнению с другими органическими растворителями.

Но нитробензол довольно трудно освободить от примесей, образующихся в результате фотохимических реакций, характер которых до сих пор не вполне ясен.

Поэтому мы обратили особое внимание на тщательную очистку этого растворителя. Очистку мы произвели путем двукратного вымораживания и последующей пятикратной перегонки. Полученный нами продукт имеет даже в слое толщиной в 30 см бледнозеленоватую окраску, которая не меняется при его хранении в темноте в течение 18 месяцев.

Удельный вес полученного нитробензола равняется $d_4^{20} = 1,2034$, показатель преломления $n_{20}^D = 1,55253$, температура кипения $t = 211$°С.

Измерения понижения температуры замерзания проводились для нескольких концентраций. Концентрацию раствора увеличивали, повышая навески, которые прибавляли постепенно к одной и той же начальной навеске криоскопической жидкости.

Результаты изменений и расчетов для аддитивных соединений пикриновая кислота — нафталин, пикриновая кислота — антрацен приводим в табл. 1 и 2.

Расчеты величин степени диссоциации α и константы диссоциации k проводились при использовании уточненных формул следующего вида

$$\alpha = \frac{n_v}{n}\left(\frac{\Delta t}{k - \Delta t}\right) - 1$$

и

$$k = \frac{\alpha^2 n}{(1-\alpha)\left[(1+\alpha)n + n_v\right]},$$

Таблица 1

Криоскопические измерения аддитивного соединения пикриновая кислота — нафталин в нитробензоле

Навеска в граммах на 100 г нитробензола	Концентрация		Δt	α	k
	в молях на 1 л	в молярных долях			
4,62	0,1562	0,01569	1,668	0,9385	0,219
5,62	0,1902	0,01902	2,001	0,9281	0,200
6,06	0,2145	0,02044	2,150	0,9187	0,208
6,812	0,2672	0,02293	2,394	0,9104	0,2077

Таблица 2

Криоскопические измерения растворов аддитивного соединения пикриновая кислота — антрацен в нитробензоле

Навеска вещества на 100 г нитробензола		Концентрация		Δt	α
в граммах	в молях	молярная	молярные доли		
0,4424	0,0010866	0,01307	0,00138	0,165	1,22
0,8648	0,0021135	0,0254	0,00259	0,304	1,11
1,2608	0,003097	0,0372	0,003699	0,437	1,07
1,7180	0,004220	0,0507	0,00516	0,587	1,05
2,1372	0,0052494	0,0631	0,00641	0,725	1,042

где n_v — количество молей растворителя, n — количество молей растворенного вещества, k — коэффициент пропорциональности (для нитробензола $k = 55{,}81$), Δt — понижение температуры замерзания растворителя.

Вышеприведенная формула была предложена Брауном и Бари [2].

На основе результатов, приведенных в табл. 1, получаем для соединения пикриновой кислоты с нафталином в среднем величину константы диссоциации, равную 0,206, а степень диссоциации, равную 0,92 в нитробензольном растворе. Эти данные говорят,что это соединение в растворах нитробензола диссоциировано, а его раствор ввиду довольно хорошего сохранения постоянства величины константы диссоциации в достаточной мере ведет себя как идеальный раствор.

Но в случае соединения пикриновая кислота — антрацен расчеты дают величины α больше единицы, что, конечно, лишено физического смысла. Тогда мы пришли к выводу, что ввиду малой растворимости последнего соединения (растворимость в 10 раз меньше, чем для первого соединения) равновесие в растворе можно описать двумя уравнениями:

$$\mathrm{HPA} \rightleftarrows \mathrm{HP} + \mathrm{A}, \qquad (1)$$

$$\mathrm{HP} \rightleftarrows \mathrm{H^+} + \mathrm{P^-}, \qquad (2)$$

где HPA — молекула аддитивного соединения, HP — молекула пикриновой кислоты, H — молекула антрацена, P^- — пикрат-ион, H^+ — ион водорода.

Первое уравнение характеризует диссоциацию соединения молекулярного типа, второе — электролитическую диссоциацию пикриновой кислоты, образующейся в растворе в результате реакции (1). Оба равно-

весия имеют, конечно, разные степени диссоциации. Экспериментально найдена величина степени диссоциации, представляющая собой не истинную, а кажущуюся степень диссоциации соединения.

Для получения истинной степени диссоциации мы провели добавочные криоскопические измерения растворов чистой пикриновой кислоты в нитробензоле для концентраций, близких к концентрациям исследованных растворов аддитивного соединения.

Результаты измерений и расчетов показаны в табл. 3.

Таблица 3

Навеска вещества и концентрация

На 100 г нитробензола		Молярная	В молярных долях	Δt	α	$k \cdot 10^{-2}$
в граммах	в молях					
0,3876	0,00169	0,210	0,00208	0,180	0,552	1,185
0,5740	0,00251	0,302	0,00308	0,246	0,436	1,035
0,7376	0,00322	0,0387	0,00394	0,302	0,372	0,978
0,9264	0,00404	0,0486	0,00494	0,368	0,338	0,746

Большой ход константы диссоциации пикриновой кислоты в нитробензольном растворе показывает, что она является сильным электролитом. В среднем константа диссоциации приблизительно равняется 0,01.

Правильность полученных величин мы проверяли, используя приведенное уравнение Вальдена, учитывая, что константа диссоциации в воде равняется 0,164, а диэлектрическая постоянная воды известна (около 80). Таким образом рассчитанная константа равняется 0,014, что дает хорошее совпадение с полученной нами экспериментальной величиной.

Для того чтобы найти связь между кажущейся степенью диссоциации α, степенью диссоциации пикриновой кислоты α_2, истинной степенью диссоциации соединения α_1, мы применили следующий ход рассуждений. Из одного моля аддитивного соединения HPA получаем $1 - \alpha_1$ недиссоциированных молекул, α_1 молекул антрацена, дальше $\alpha_1 - \alpha_1 \alpha_2$ недиссоциированных молекул пикриновой кислоты HP и $\alpha_1 \alpha_2$ ионов H^+ и $\alpha_1 \alpha_2$ ионов P^- (пикрат-ион).

Таким образом в растворе, содержащем один моль аддитивного соединения, общее число образующихся в результате диссоциации частиц соответствует изотоническому коэффициенту i, который равняется:

$$i = 1 - \alpha_1 + 2\alpha_1 - \alpha_1\alpha_2 + 2\alpha_1\alpha_2$$

или

$$i - 1 = \alpha_1 (1 + \alpha_2).$$

С другой стороны, $i - 1$ представляет собой экспериментально найденную кажущуюся степень диссоциации соединения α.

Если известна степень диссоциации пикриновой кислоты в растворе α_2, тогда истинную степень диссоциации α_1 этого соединения можно вычислить по формуле: $\alpha_1 = \alpha/(1 + \alpha_2)$.

Проводя расчеты по этой формуле, мы делаем следующее допущение, а именно, принимаем, что степень диссоциации пикриновой кислоты в чистом растворе и в присутствии антрацена одинакова, но если применить степень диссоциации пикриновой кислоты, полученную для концентраций, близких к ее концентрациям, имеющим место в рас-

творе аддитивного соединения, предполагая его полную диссоциацию, тогда искажение полученных результатов не будет слишком большим.

Результаты вычислений представлены в табл. 4.

Таблица 4

Концентрация аддитивного соединения пикриновая кислота — антрацен на 100 г нитробензола		Количество пикриновой кислоты, находящейся в данной навеске адд. соединения, в молях	α	α_1	α_2
в граммах	в молях				
0,4424	0,0010866	0,001088	1,22	—	—
0,8648	0,0021135	0,00217	1,11	0,752	0,477
1,2608	0,003097	0,00302	1,07	0,770	0,388
1,7180	0,004220	0,00421	1,05	0,787	0,335
2,1372	0,005249	0,00525	1,042	—	—

Истинная степень диссоциации аддитивного соединения пикриновая кислота — антрацен в среднем равна 0,77.

Константа диссоциации показывает сильный ход с изменением концентрации и в среднем равна 0,0947.

Выводы

1. Исследована диссоциация аддитивных соединений пикриновой кислоты с нафталином и антраценом в нитробензольном растворе с применением обычной криоскопической методики.

2. На основе экспериментальных данных для понижения температуры замерзания криоскопической жидкости при использовании уточнения расчетных формул найдены степени и константы диссоциации этих соединений.

3. Константа диссоциации аддитивного соединения пикриновая кислота — нафталин выражается величиной 0,206. Степень диссоциации даже для концентрированных растворов всегда больше 0,9, что говорит о сильной диссоциации соединения в нитробензоле.

4. Установлено, что в сильно разбавленных растворах пикрата антрацена устанавливаются равновесия двух типов: первое равновесие молекулярного типа между молекулами отдельных компонентов и молекулами аддитивного соединения и второе равновесие ионного типа между ионами, образующимися в результате электролитической диссоциации пикриновой кислоты как продукта молекулярной диссоциации соединения.

5. Показано, что существует связь между величиной кажущейся степени диссоциации соединения α, степенью диссоциации пикриновой кислоты α_2 и истинной степенью диссоциации аддитивного соединения α_1 в нитробензольных растворах, которая выражается формулой

$$\alpha_1 = \frac{\alpha}{1 + \alpha_2}.$$

6. На основе криоскопических измерений нитробензольных растворов пикриновой кислоты получена приблизительная величина константы диссоциации, равная 0,01. Показано, что эта величина довольно близка к теоретически рассчитанной, которая равняется 0,014.

7. Выполненные на основе предложенной формулы приблизительные расчеты дали для константы диссоциации аддитивного соединения пикриновая кислота — антрацен величину 0,0947.

8. Сравнение константы диссоциации обоих аддитивных соединений показывает, что прочность молекулярного комплекса пикриновая кислота — **нафталин в нитробензоле в два раза меньше прочности молекулярного** комплекса пикриновая кислота — антрацен в этом же растворе.

Химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
15. XI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Dimrot, E. Bamberger. Lieb. Ann. d. Chem., 438, 58, 1924.
2. S. Brown, Ch. R. Bury, Journ. Chem. Soc., London., 125, 2219, 1924.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТОДНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ МЕДИ ИЗ КОМПЛЕКСНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Е. А. Укше и А. И. Левин

Электродная поляризация при осаждении меди из комплексных электролитов является предметом большого числа исследований. Уменьшение катодной поляризации с увеличением температуры в цианистых электролитах было обнаружено Шпитцером [1]. Из этого был сделан вывод о замедленной диссоциации комплекса и об ее ускорении с ростом температуры. Однако, по указанию Глесстона [2], температурный коэффициент скорости распада медно-цианистых комплексов очень мал, и таким образом гипотеза Шпитцера является маловероятной. С другой стороны, как показали исследования Глесстона, повышение температуры на 50°C приводит к снижению поляризации столь сильному, что оно не может быть объяснено изменением концентрационной поляризации и указывает на существование других причин уменьшения скорости процесса.

В последнее время С. В. Горбачевым и А. В. Измайловым [3] было предпринято весьма подробное исследование влияния температуры на скорость электролиза в растворах пирофосфатных, оксалатных, этаноламиновых и других комплексов меди. В этих работах также было обнаружено сильное снижение катодной поляризации с ростом температуры, которое объяснялось авторами замедленной диссоциацией комплексных ионов.

Изучение влияния концентрационных изменений на катодную поляризацию меди проводилось также целым рядом исследователей. Полученные при этом результаты оказались очень разноречивыми. Так, анализ цитированной работы Глесстона [2] приводит к заключению, что поляризация катода уменьшается с ростом концентрации CN' ионов. Позже в исследовании А. И. Левина [4] было найдено аналогичное явление для медных пирофосфатных электролитов, которое объяснялось образованием труднорастворимой пленки $Cu_2(P_2O_7)$.

Было также найдено, что поляризация в пирофосфатных, оксалатных и роданистых растворах подчиняется уравнению

$$\Delta\varepsilon = a + b\lg(1 - i / i_{\text{пр}}).$$

П. Н. Коваленко [5], изучая электроосаждение меди из аммиачных, тартаратных и лимоннокислых растворов на капельном ртутном электроде, пришел к выводу, что в изученных условиях катодная поляризация носит чисто диффузионный характер. Позднее П. Н. Коваленко и К. П. Багдасаров [6] нашли, что увеличение температуры и концентрации C_2O_4''-ионов несколько снижают поляризацию в растворах медно-оксалатного комплекса.

П. С. Титов с сотрудниками [7] подтвердил существование такого же эффекта для пирофосфатных комплексных электролитов, содержащих Na_2HPO_4.

Более обстоятельное исследование влияния концентрационных изменений на катодную поляризацию в пирофосфатных, оксалатных и этаноламиновых растворах было проведено С. В. Горбачевым и А. В. Измайловым [3]. В этих работах было показано, что эффект уменьшения поляризации с ростом концентрации иона аддeнда имеет место в пирофосфатных медных электролитах. Что же касается оксалатных и этаноламиновых растворов, то в этом случае зависимость оказалась более сложной и менее определенной.

С целью уточнения вопроса о влиянии концентрационных изменений в комплексных медных электролитах на катодную поляризацию и было предпринято настоящее исследование.

Методика и условия эксперимента

Нами изучалось изменение поляризации с ростом силы тока в зависимости от состава медных электролитов. Поляризация определялась прямым компенсационным методом на потенциометре «Рапс» со стрелочным нуль-инструментом. Сила тока регистрировалась прецизионным миллиамперметром. Электролизер помещался в термостат, и температура поддерживалась постоянной с точностью до 0,2 ° С. Перед измерениями раствор насыщался электролитически чистым водородом.

Поляризационные кривые снимались «обратным» ходом, т. е. от высоких плотностей тока к низким, что обеспечивало достаточно хорошую воспроизводимость результатов.

Поскольку многие исследователи указывали на невозможность точного определения плотности тока при электрокристаллизации, нами были приняты все меры для сохранения постоянства условий измерения и предохранения электролитов от загрязнений. В этих условиях можно надеяться хотя бы на качественную объективность полученных результатов, что доказывается сравнением формы и характера полученных нами поляризационных кривых с данными С. В. Горбачева и А. В. Измайлова.

Для суждения о причинах поляризации весьма важным является возможно более полное знание состава и прочности комплексных ионов, присутствующих в растворе.

Специальные измерения электропроводности и определения равновесных потенциалов, а также данные других авторов позволяют придти к следующим выводам:

В пирофосфатных комплексных растворах возможно существование ионов $[Cu(P_2O_7)]''$ и $[Cu(P_2O_7)_2]''''''$.

Если принять коэффициент активности $(P_2O_7)''''$-ионов в изученных растворах равным коэффициенту активности $[Cu(P_2O_7)_2]''''''$ и близким к 0,05, то средняя величина константы нестойкости получается близкой к $1 \cdot 10^{-11}$. Аналогично для $[Cu(P_2O_7)]''$ было найдено $k \approx 10^{-6}$. Эти данные находятся в согласии с результатами расчета по методу Бабко — Ходакова [8—9], так как

$$\frac{\lg k_2 - \lg k_1}{\lg k_1} = \frac{P_1 - P_2}{-P_1},$$

где P_1, P_2 — энергетические характеристики комплексов, равные соответственно [9] —8 и —14, то

$$\lg k_2 = 1{,}75 \lg k_1 = -10{,}5.$$

Аналогичные расчеты были проведены и для других комплексных соединений. Результаты этих расчетов, сопоставленные с данными других исследователей, собраны в следующей таблице.

Состав и константы нестойкости комплексных ионов при 25 °C

Раствор	Комплекс	Константа нестойкости	
		по нашим измерениям	по другим данным
$CuSO_4+Na_4P_2O_7$	$[Cu(P_2O_7)_2]''''''$	$1{,}3 \cdot 10^{-11}$	$2{,}1 \cdot 10^{-11}$ [10] $3{,}1 \cdot 10^{-10}$ [11]
	$[Cu(P_2O_7)]''$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	—
$CuSO_4+Na_2C_2O_4$	$[Cu(C_2O_4)_2]'''$	$1{,}2 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-10}$ [11] $4{,}8 \cdot 10^{-11}$ [12] $6 \cdot 10^{-9}$ [13] $8 \cdot 10^{-8}$ [6]
$CuSO_4+Na_2C_2O_3$	$[Cu(S_2O_3)_2]'''$	$0{,}5 \cdot 10^{-12}$	$2{,}05 \cdot 10^{-12}$ [11]
$CuSO_4+HC_7H_5O_3$ (H_2Sal)	CuSal	$3{,}6 \cdot 10^{-10}$	$0{,}23 \cdot 10^{-10}$ [14]
	$CuSal_2''$	$1{,}5 \cdot 10^{-17}$	$1{,}15 \cdot 10^{-17}$ [14]
$CuSO_4+NH_4OH$	$Cu(NH_3)_3^{\cdot\cdot}$	$4{,}1 \cdot 10^{-12}$	$2{,}9 \cdot 10^{-11}$ [13]
	$Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$	$0{,}7 \cdot 10^{-14}$	$2{,}1 \cdot 10^{-13}$ [13] $4{,}8 \cdot 10^{-15}$ [11]

Результаты эксперимента

Результаты измерения поляризации графически изображены на рис. 1—6 и могут быть кратко сформулированы следующим образом:

А. Пирофосфатные электролиты

Поляризация при постоянной плотности тока в пирофосфатных растворах уменьшается с ростом концентрации меди и снижением концентрации $(P_2O_7)''''$-ионов (рис. 1). Значения поляризации для всех растворов довольно хорошо согласуются с уравнением Тафеля $\Delta\varepsilon = a + b \lg i$, при этом предлогарифмический коэффициент близок к единице, а величина a колеблется от 0,25 до 0,5 V и зависит от состава раствора (рис. 2). При определенных плотностях тока было отмечено явление периодического колебания потенциала катода. Начиная с этих значений i, уравнение Тафеля перестает удовлетворять опыту.

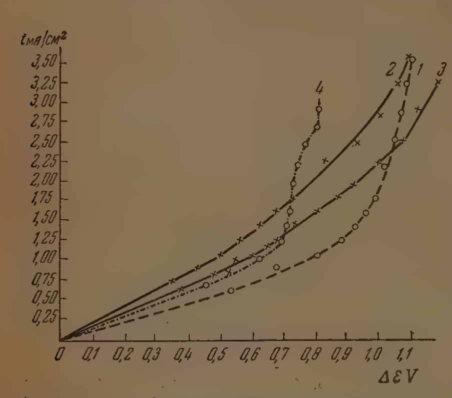


Рис. 1. Катодная поляризация в растворах. *1* — $CuSO_4$ 0,02 *M*, $Na_4P_2O_7$ 0,10 *M*; *2* — $CuSO_4$ 0,04 *M*, $Na_4P_2O_7$ 0,20 *M*; *3* — $CuSO_4$ 0,04 *M*, $Na_4P_2O_7$ 0,10 *M*; *4* — $CuSO_4$ 0,05 *M*, $Na_4P_2O_7$ 0,10 *M*

Поляризация в пирофосфатных растворах очень велика, и совместный разряд водорода начинается еще задолго до достижения предельного диффузионного тока по меди, так что величиной концентрационной поляризации в этих условиях можно пренебречь.

Б. Оксалатные электролиты

Поляризация в оксалатных растворах довольно значительная, хотя и на много меньше, чем в пирофосфатных растворах. Поэтому на поляризационных кривых наблюдается ярко выраженный предельный ток, что согласуется с данными С. В. Горбачева и А. В. Измайлова (рис. 3).

При увеличении концентрации $(C_2O_4)''$ -ионов от 0,04 до 0,06 *M* поляризация при постоянной плотности тока уменьшается, а предельный ток возрастает. Дальнейшее увеличение концентрации оксалата приводит к росту поляризации и снижению предельного диффузионного тока. Экспериментальные точки хорошо укладываются в уравнение совместной концентрационной и химической поляризации:

$$\Delta\varepsilon = a + b \lg \frac{i}{1 - i / i_{\text{пр}}}; \qquad (1)$$

при этом коэффициент a близок к 0,1 V а коэффициент b при незначительном увеличении концентрации оксалата (до 0,06 *M*) остается постоянным и равным 0,07 V, а при дальнейшем росте $[(C_2O_4)'']$ также возрастает (до 0,12 V).

В. Салицилатные электролиты

Электроосаждение меди из растворов, содержащих ее салицилатный комплекс (CuSal), сопровождается значительной (0,3—0,5 V) поляризацией. Весь ход поляризационных кривых носит особый характер (рис. 5) — при малых плотностях тока наблюдается резкое увеличение

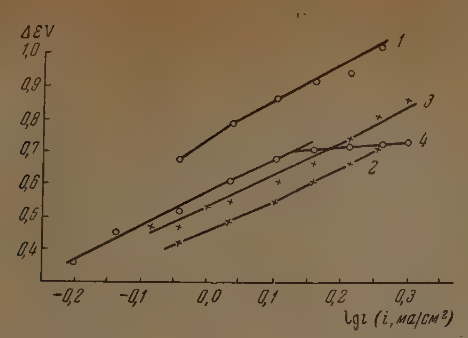


Рис. 2. Приложимость уравнения Тафеля к катодной поляризации в растворах. *1* — $CuSO_4$ 0,02 *M*, $Na_4P_2O_7$ 0,10 *M*; *2* — $CuSO_4$ 0,04 *M*, $Na_4P_2O_7$ 0,20 *M*; *3* — $CuSO_4$ 0,04 *M*, $Na_4P_2O_7$ 0,10 *M*; *4* — $CuSO_4$ 0,05 *M*, $Na_4P_2O_7$ 0,10 *M*

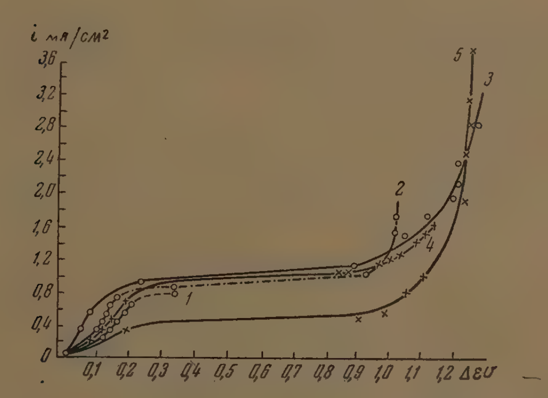


Рис. 3. Катодная поляризация в растворах. *1* — $CuSO_4$ 0,01 *M*, $Na_2C_2O_4$ 0,04 *M*; *2* — $CuSO_4$ 0,01 *M*, $Na_2C_2O_4$ 0,05 *M*; *3* — $CuSO_4$ 0,01 *M*, $Na_2C_2O_4$ 0,06 *M*; *4* — $CuSO_4$ 0,01 *M*, $Na_2C_2O_4$ 0,10 *M*; *5* — $CuSO_4$ 0,01 *M*, $Na_2C_2O_4$ 0,185 *M*

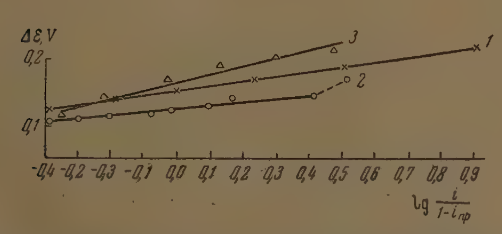


Рис. 4. Приложимость совместного уравнения концентрационной и химической поляризации к электроосаждению меди из оксалатных растворов. *1* — $CuSO_4$ 0,01 *M*, $Na_2C_2O_4$ 0,04 *M* ($i_{пр}$ = 0,8 mA); *2* — $CuSO_4$ 0,01 *M*, $Na_2C_2O_4$ 0,05 *M* ($i_{пр}$ = = 0,85 mA); *3* — CuC_2O_4 0,01 *M*, $Na_2C_2O_4$ 0,10 *M* ($i_{пр}$ = = 0,9 mA / см²)

потенциала, затем увеличение плотности тока почти не влияет на поляризацию до тех пор, пока не наступает предельный ток и начинается выделе-

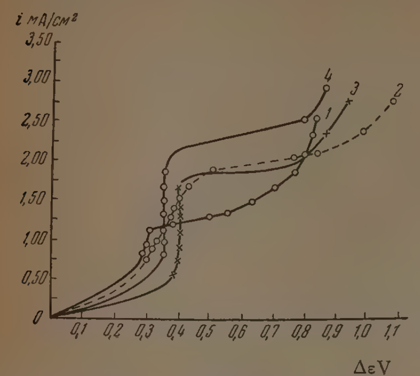


Рис. 5. Катодная поляризация в растворах. HSal 0,170 M, KOH 0,300 M; 2 — $CuSO_4$ 0,025 M, HSal 0,050 M, KOH 0,062 M; 3 — $CuSO_4$ 0,040 M, HSal 0,100 M, KOH 0,180 M; 4 — $CuSO_4$ 0,0[illegible]0 M, HSal 0,116 M, KOH 0,300 M

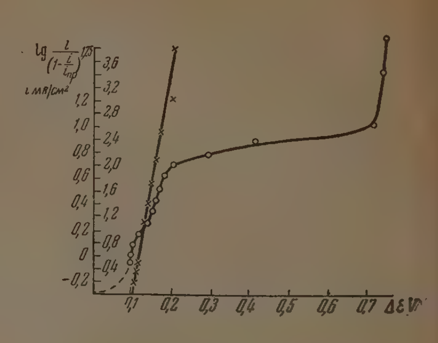


Рис. 6. Катодная поляризация в растворе $CuSO_4$ 0,050 M, $Na_2S_2O_3$ 0,116 M и ее подчинение уравнению

$$\Delta\varepsilon = 0{,}12 + 0{,}05_2 \lg \frac{i}{(1 - i_{пр})} 1,\ 25$$

ние водорода. Впрочем, такой характер поляризационные кривые носят лишь в крепких щелочных растворах. Уменьшение щелочности (раствор № 2) резко изменяет общую картину.

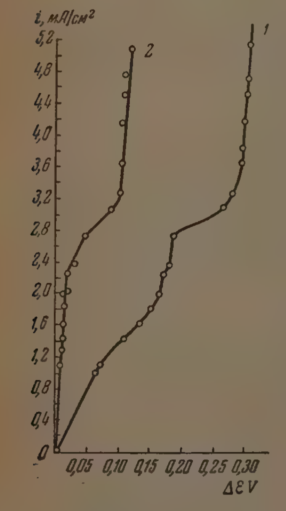
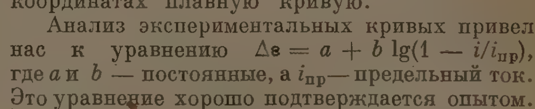


Рис. 7. Поляризация меди в аммиачных растворах. 1 — $CuSO_4$ 0,05 M, NH_4OH 0,21 M; 2 — $CuSO_4$ 0,05 M, NH_4OH 0,77 M

В процессе электролиза было отмечено образование на катоде нерастворимой солевой пленки. Наличие этой пленки, видимо, сильно искажает ход процесса, так что полученные точки не укладываются ни в уравнение Тафеля, ни в уравнение (1), а дают в логарифмических координатах плавную кривую.



Анализ экспериментальных кривых привел нас к уравнению $\Delta\varepsilon = a + b \lg(1 - i/i_{пр})$, где a и b — постоянные, а $i_{пр}$ — предельный ток. Это уравнение хорошо подтверждается опытом.

Увеличение отношений [KOH]/[Sal] и [Sal]/[Cu] приводит к снижению поляризации и росту предельного тока.

Кроме вышеописанных мы измерили поляризацию в комплексных электролитах, содержащих аммиак и тиосульфат натрия (рис. 6, 7).

В аммиачных растворах поляризация чрезвычайно мала и уменьшается с ростом концентрации аммиака. Она, повидимому, носит чисто диффузионный характер. Поляризационные кривые в тиосульфатных электролитах отличаются наличием нескольких перегибов, что можно объяснить неустойчивостью раствора. Точки первой ветви кривой хорошо укладываются в уравнение (4).

Обсуждение результатов

Полученные результаты показывают, что поляризация в комплексных электролитах весьма сильно зависит от концентрации как металлического иона (меди), так и иона-аддеида. Повидимому, общим законом, по крайней

мере, в некоторых определенных условиях, является снижение катодной поляризации с ростом концентрации металла и иона-аддепда. Оба эти эффекта проливают свет прежде всего на вопрос о природе разряжающихся ионов.

Если предпологать, что электрокристаллизация осуществляется только за счет разряда «простых» (т. е. гидратированных) ионов, возникающих в результате предварительной диссоциации комплекса, то, поскольку увеличение концентрации иона-адденда снижает концентрацию простых ионов, следовало бы ожидать в этом случае увеличения поляризации. Наоборот, если предположить возможность непосредственного разряда комплексов, хотя бы и отрицательно заряженных [15, 16], нетрудно найти объяснение найденному эффекту. Для этого рассмотрим возможные причины химической поляризации.

При разряде осуществляется переход ионов из комплекса в металл, который энергетически может быть представлен как переход из одной потенциальной ямы в другую, требующий определенной энергии активации A. Эта энергия получается ионом за счет создания дополнительного напряжения на ванне и таким образом линейно связана с величиной поляризации. Но так как сама величина потенциального барьера определяется прочностью связи иона в металле и в решетке, а последняя характеризуется «равновесным» потенциалом электрода, то можно написать

$$A = \alpha + \beta\varepsilon, \qquad (2)$$

где ε — потенциал разряда, равный $\varepsilon_{i=0} + \Delta\varepsilon$.

Стало быть, скорость процесса, если пренебречь обратным переходом ионов из металла в раствор, согласно принципу Д. А. Алексеева определится, как

$$i = ce^{-(\alpha+\beta\varepsilon)} = k_1 ce^{-\beta\varepsilon}, \qquad (3)$$

где c — концентрация реагирующих частиц.

Это уравнение, очевидно, ничем не отличается от уравнения теории замедленного разряда, хотя самый термин «разряд» в рассматриваемом случае не приемлем, поскольку, с нашей точки зрения, имеет место простой переход ионов из комплекса в металлическую решетку.

При наличии концентрационной поляризации следует ожидать [17]

$$\frac{i}{(1 - i / i_{\text{пр}})^{\gamma}} = kce^{-\beta\varepsilon}, \qquad (4)$$

причем коэффициент γ, отличный от единицы, должен приводить к некоторому искривлению прямых в координатах $\Delta\varepsilon - \lg \dfrac{i}{1 - i / i_{\text{пр}}}$, что и имеет место на самом деле (рис. 6), введение показателя γ дает тождественное совпадение с опытом, тогда как без него имеются некоторые отклонения.

Рассмотрим, как будет влиять увеличение концентрации иона-адденда на поляризацию, если разряжающимися частицами являются комплексные анионы. Очевидно, что как величина k_1, так и величина β зависят от природы металла и разряжающихся ионов. Если эти факторы остаются неизменными, то, очевидно, не должна изменяться и величина β. Величина же k_1, согласно А. Н. Фрумкину [18], является функцией ψ_1-потенциала, который с ростом концентрации электролита несколько уменьшается. Кроме того, увеличение концентрации иона-адденда, не изменяя практически величины c, должно приводить к увеличению равновесного потенциала $\varepsilon_{i=0}$. В результате для двух растворов с разными концентра-

циями иона-аддендa можно написать (мы для простоты пренебрегаем концентрационной поляризацией):

$$\varepsilon_1 = -\frac{1}{\beta}\ln i + \frac{1}{\beta}\ln c + \frac{1}{\beta}\ln k_1', \tag{5}$$

$$\varepsilon_2 = -\frac{1}{\beta}\ln i + \frac{1}{\beta}\ln c + \frac{1}{\beta}\ln k_1'',$$

при постоянной плотности тока

$$\delta(\Delta\varepsilon) = \delta\,\varepsilon_{i=0} + \delta\left(\frac{1}{\beta}\ln k_1\right), \tag{6}$$

т. е. должно иметь место снижение поляризации, которое не будет зависеть от плотности тока, так что в логарифмических координатах будут получаться параллельные прямые.

В случае же изменения природы разряжающихся ионов должен измениться наклон прямых (изменение β), т. е. может произойти увеличение поляризации, которое уже определенно будет зависеть от силы тока. Как нетрудно видеть, оба эти вывода прекрасно подтверждаются на примере поляризации в пирофосфатных и оксалатных растворах.

К сожалению, более точная количественная проверка теории не представляется возможной при существующей экспериментальной методике. Теория могла бы быть подтверждена в достаточной степени лишь при наличии возможности точного измерения плотности тока [15], что в настоящее время осуществимо только при исследовании электродных процессов на ртутном катоде.

Выводы

1. Изучена поляризация в растворах медных пирофосфатных, оксалатных и других комплексов в зависимости от силы тока и соотношения концентрации компонентов.

2. Показано, что в определенных условиях увеличение концентрации иона-аддендa и центрального иона приводит к снижению катодной поляризации.

3. Дано объяснение найденному эффекту на основе представлений о медленности перехода центрального иона из комплекса в металлическую решетку.

4. Показано, что катодная поляризация в пирофосфатных, оксалатных и тиосульфатных растворах носит в основном «химический» характер и может быть в общем случае описана уравнением

$$\Delta\varepsilon = a + b\lg\frac{i}{(1 - i/i_{\text{пр}})^{\gamma}}.$$

5. Найдено, что в растворах аммиачного и салицилатного комплекса поляризация носит в основном концентрационный характер, причем в последнем случае она осложняется образованием пассивной пленки на катоде.

6. Определены состав и прочность комплексных ионов в исследованных растворах.

Уральский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
25. XI. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Spitzer, Zs. f. Elektroch., 11, 345, 1905.
2. S. Glasstone, Journ. Chem. Soc. (London), 702, 1929.
3. С. В. Горбачев и А. В. Измайлов, Журн. физ. химии, 25, 1384, 1951; 26, 216, 399, 1952.
4. А. И. Левин, Тр. Уральск. индустр. ин-та им. С. М. Кирова, Свердловск, 1947, стр. 3.
5. П. Н. Коваленко, Журн. прикл. химии, 23, 10, 1950; Уч. зап. Рост. Гос. университета, 16, вып. 5, 1951.
6. П. Н. Коваленко, К. Н. Багдасаров, Журн. физ. химии, 26, 605, 1952.
7. Б. С. Титов, М. Е. Яницкая, Е. А. Прандецкая, Сборник трудов МИЦМИЗ, 1947, стр. 108.
8. А. К. Бабко, Журн. общ. химии, 15, 745, 1945.
9. Ю. В. Ходаков, Элементы электростатической химии, Москва, Химиздат, 1934.
10. L. B. Rogers, C. A. Reynolds, Journ. Amer. Chem. Soc., 71, 2081, 1949.
11. С. А. Стабровский, Журн. физ. химии, 26, 949, 1952.
12. L. Meites, Journ. Amer. Chem. Soc., 72, 180, 1950.
13. А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Госхимиздат, Москва—Ленинград, 1951.
14. А. К. Бабко, Журн. общ. химии, 17, 1943, 1947.
15. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Москва, 1951.
16. О. А. Есин, Е. А. Алфимова, Журн. общ. химии, 7, 2030, 1937.
17. О. А. Есин, М. А. Лошкарев, Журн. физ. химии, 11, 410, 1937.
18. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. химии, 24, 244, 1950.

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОРОВ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПИКРИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Е. Я. Миндович и С. В. Горбачев

Вопрос о характере и типе связей в соединениях так называемого аддитивного или молекулярного типа остается до последнего времени не вполне ясным. Выяснение этого вопроса заслуживает большого внимания как с теоретической точки зрения, так и ввиду их применения в органической химии.

Нами исследовались молекулярные соединения пикриновой кислоты с такими циклическими углеводородами, как бензол, нафталин и антрацен в нитробензольных растворах, рефрактометрическим методом. Эти соединения заслуживают особенного внимания. Молекула пикриновой кислоты содержит три группы — NO_2 и группу — OH, наличие которых создает сильное электрическое поле вокруг молекулы. Молекулы остальных компонентов, наоборот, представляют собой нейтральные частицы, которые увеличиваются при переходе от бензола через нафталин к антрацену всегда на одно бензольное кольцо. Применение в качестве растворителя нитробензола обусловлено [1] его хорошими растворяющими свойствами, которые сопровождаются его способностью вызывать диссоциацию растворенных в нем веществ. Кроме того, известно, что в случае рефрактометрических измерений растворов показатель преломления растворителя не должен слишком сильно отличаться от показателя преломления растворенного вещества.

В литературе имеются только сильно устаревшие данные для показателя преломления и плотности нитробензольных растворов отдельных компонентов исследуемых соединений, точность которых не соответствует современной технике измерений, или они вообще отсутствуют. Кроме того, применяемый нами нитробензол подвергался очень тщательной очистке. Все измерения проводились для растворов с разной концентрацией, которые получали из основных концентрированных растворов компонентов, разбавляя взвешенным количеством нитробензола.

Плотности растворов определялись пикнометрическим методом при 20° С с применением пикнометра емкостью в 50 мл, снабженного термометром. Для всех перечисленных компонентов и соединений (за исключением бензола и его аддитивного соединения) измерения проводились вплоть до насыщенных растворов. Показатель преломления растворов определялся при помощи прецизионного рефрактометра ИРФ-23 типа Пульфриха с применением монохроматического освещения (натриевая лампа) для желтой линии натрия. Точность измерений плотностей $\pm$ 0,01%, а точность измерений показателя преломления $\pm 5\cdot10^{-5}$.

Измерения показали, что зависимость плотности растворов от их концентрации, которую мы выражали в весовых процентах, имеет прямолинейный характер. Только в случае очень концентрированных растворов антрацена наблюдается отклонение от прямолинейности. Эту зависимость мы выразим при помощи ряда уравнений линейного характера (табл. 1).

Таблица 1

Растворенное вещество	
Пикриновая кислота	$d_p = 3{,}81\cdot10^{-3}\ p + d_0$
Бензол (для концентрации от 0—15%)	$d_p = -4{,}18\cdot10^{-3}\ p + d_0$
Нафталин	$d_p = -2{,}10\cdot10^{-3}\ p + d_0$
Антрацен	$d_p = -1{,}26\cdot10^{-3}\ p + d_0$
Аддитивные соединения:	
Пикриновая кислота — бензол (для концентрации от 0—20%)	$d_p = 1{,}60\cdot10^{-3}\ p + d_0 - 0{,}001$
Пикриновая кислота — нафталин	$d_p = 1{,}35\cdot10^{-3}\ p + d_0$
Пикриновая кислота — антрацен	$d_p = 1{,}68\cdot10^{-3}\ p + d_0 - 0{,}0008$

Здесь $d_0 = 1,2034$ плотность нитробензола при 20° С, p — концентрация данного вещества в весовых процентах.

Рефрактометрические исследования нитробензольных растворов этих веществ позволили нам в первую очередь найти связь между показателем преломления растворов и их концентрацией, выраженной также в весовых процентах. Мы обнаружили, что зависимость показателя преломления растворов от концентрации имеет во всех случаях прямолинейный ход. Зависимость показателя преломления от весовой концентрации можно выразить рядом уравнений линейного характера (табл. 2).

Таблица 2

Растворенное вещество	
Пикриновая кислота	$n_p = 7{,}57 \cdot 10^{-4}\ p + n_0$
Бензол (концентрация 0 — 20 %)	$n_p = 4{,}46 \cdot 10^{-4}\ p + n_0$
Нафталин	$n_p = 7{,}08 \cdot 10^{-4}\ p + n_0$
Антрацен	$n_p = 1{,}46 \cdot 10^{-4}\ p + n_0$
Пикриновая кислота — бензол (концентрация 0 — 25 %)	$n_p = 1{,}19 \cdot 10^{-4}\ p + n_0$
Пикриновая кислота — нафталин	$n_p = 6{,}71 \cdot 10^{-4}\ p + n_0$
Пикриновая кислота — антрацен	$n_p = 1{,}36 \cdot 10^{-4}\ p + n_0$

Здесь $n_0 = 1,5525$ — показатель преломления нитробензола, n_p— показатель преломления раствора, p — концентрация вещества в весовых процентах. Применение графиков, построенных на основе этих формул, делает возможным получение величин растворимости исследуемых веществ в нитробензоле.

Приготовлялись насыщенные растворы при температуре около 35° С, которые охлаждали до 20° С, выдерживая их в течение 2 час. в ультратермостате в целях достижения полного равновесия и снятия возможного пересыщения.

Из насыщенного раствора берем пробу и определяем плотность насыщенного раствора. Величину концентрации, соответствующей этой плотности, находим на графике зависимости плотности от концентрации для растворов данного вещества. Проводим измерение показателя преломления насыщенного раствора. Используя график зависимости показателя преломления растворов данного вещества от концентрации, находим опять растворимость вещества в нитробензоле. Таким образом, этот метод позволяет найти растворимость двумя разными путями; причем дает возможность взаимного контроля полученных данных. Мы получили довольно хорошее совпадение между величинами, полученными этими разными путями; например, для растворов пикриновой кислоты первым методом найдено 25,6%, а вторым — 25,9% для величины растворимости, т. е. разница равняется 0,3%, что дает точность до ±1,15%. Полученные данные мы сопоставили в табл. 3.

Таблица 3

Растворимость некоторых веществ в нитробензоле при температуре 20° С

Вещество	В молях на 1000 г растворителя	В молях на 1 л растворителя
Пикриновая кислота	1,118	1,345
Нафталин	2,110	2,536
Антрацен	0,0674	0,0812
Аддитивные соединения:		
Пикриновая кислота — нафталин	0,293	0,352
Пикриновая кислота — антрацен	0,124	0,149

На основе экспериментальных данных о плотностях и показателе преломления нитробензольных растворов исследованных нами веществ мы провели расчеты удельной и молекулярной рефракции данных веществ. Для этой цели мы использовали известную формулу Лорентц — Лоренца, выведенную из формулы Моссоти — Клаузиуса с учетом предложения Максвелла.

Таким образом, удельную рефракцию r мы рассчитали по формуле:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}=r,$$

а молекулярную рефракцию R — с применением формулы:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d}=R.$$

Нужно отметить, что в случае измерений при разных температурах формула Лоренц — Лорентца не дает постоянных величин рефракции, что сильно сужает область ее применения.

Нами были найдены величины удельной рефракции растворов. Для того чтобы рассчитать рефракции растворенных веществ, мы применили известное правило аддитивности рефракции. Тогда, зная удельную ре-

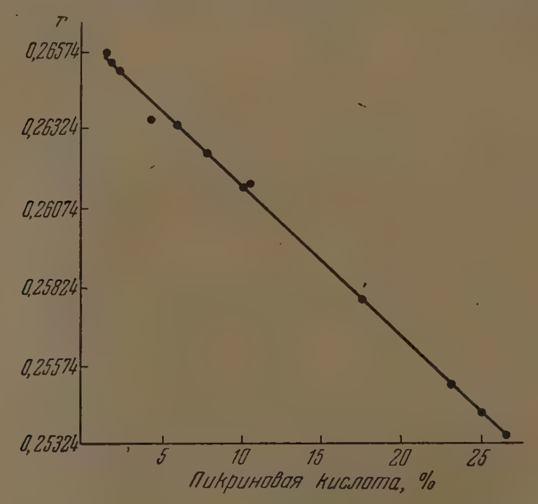


Рис. 1. Зависимость удельной рефракции r нитробензольного раствора пикриновой кислоты от концентрации

фракцию раствора r, удельную рефракцию растворителя r_0, можно вычислить удельную рефракцию r_x растворенного вещества. Использованная нами расчетная формула имеет следующий вид:

$$r_x=\frac{100\,r-(100-p)\,r_0}{p},$$

где r_0 — удельная рефракция растворителя (нитробензола), r — удельная рефракция раствора, r_x— удельная рефракция растворенного вещества, p — концентрация растворенного вещества в весовых процентах.

Удельная рефракция всех растворов исследуемых веществ линейно зависит от их концентрации в весовых процентах. В качестве примера приводим данные для раствора пикриновой кислоты, представленные на рис. 1.

Расчеты для удельной рефракции чистых веществ получены на основе применения правила аддитивности к нитробензольным растворам и пока-

зали, что удельная, а вместе с ней и молекулярная рефракция пикриновой кислоты, бензола, нафталина и антрацена не зависят от их концентрации в растворе. Из данных для удельной рефракции вещества мы

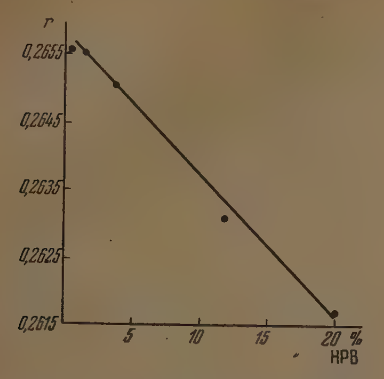


Рис. 2. Зависимость удельной рефракции r нитробензольного раствора аддитивного соединения пикриновая кислота — бензол (НРВ) от концентрации

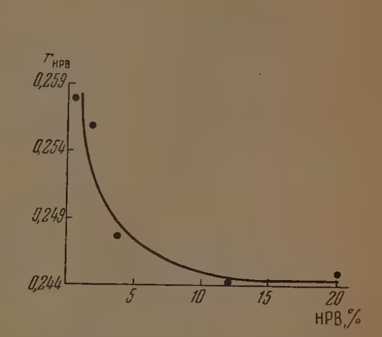


Рис. 3. Зависимость удельной рефракции $r_{\text{НРВ}}$ аддитивного соединения пикриновая кислота — бензол (НРВ) от концентрации в растворе

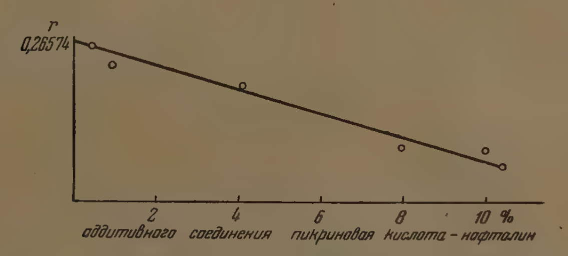


Рис. 4. Зависимость удельной рефракции r нитробензольного раствора аддитивного соединения пикриновая кислота — нафталин (HPN) от концентрации

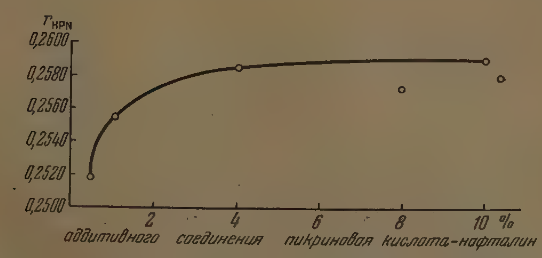


Рис. 5. Зависимость удельной рефракции $r_{\text{НР}N}$ аддитивного соединения пикриновая кислота — нафталин (HPN) от концентрации в растворе

нашли среднюю величину, умножив ее на молекулярный вес вещества, получим его молекулярную рефракцию. Но в случае аддитивных соединений мы обнаружили криволинейный ход удельной рефракции r_x с концентрацией, в то время как зависимость удельной рефракции их раствора от концетрации имеет прямолинейный характер.

Таблица 4

Вещество	Рефракция	
	удельная	молекулярная
Пикриновая кислота	0,2152	50,44
Бензол	0,3371	26,30
Нафталин	0,3428	43,91
Антрацен	0,3607	64,23
Аддитивные соединения:		
Пикриновая кислота—бензол	0,2500	76,77
„ „ —нафталин	0,2579	92,11
„ „ —антрацен	0,2667	108,90

Таблица 5

Аддитивное соединение	$R_э$	$\Sigma R_э$	$\Delta R_э$
Пикриновая кислота — бензол	76,77	76,74	+0,03
„ „ — нафталин	92,11	94,45	—2,34
„ „ — антрацен	108,90	114,67	—5,77

Все эти зависимости изображены на графике рис. 2—7, где r с индексом НРВ, HPN, НРА означают соответственно удельную рефракцию аддитивного соединения с бензолом, нафталином и антраценом.

Из рисунков видно, что криволинейный ход имеет место только в области больших разведений, а при больших концентрациях кривая переходит в прямую, что свидетельствует об изменениях, происходящих в растворе при разбавлении. Мы предполагаем, что по мере роста концентрации рефракция соединений стремится к какой-то определенной величине, которую мы приняли за удельную рефракцию соединений, исходя из допущений о его диссоциации в нитробензоле.

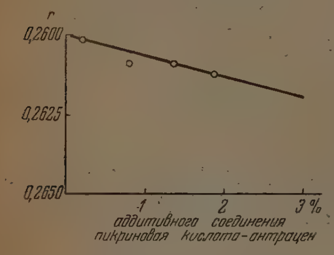


Рис. 6. Зависимость удельной рефракции r нитробензольного раствора аддитивного соединения пикриновая кислота — антрацен (НРА) от концентрации

Рассчитанные величины удельной и молекулярной рефракции исследуемых веществ приводим в табл. 4.

Молекулярную рефракцию аддитивных соединений можно связать с рефракцией их компонентов. В случае, если бы аддитивность рефракции была вполне сохранена, то молекулярная рефракция данного аддитивного соединения в нитробензольном растворе должна равняться сумме рефракций, образующих его компонентов в этом же растворе. Отклонения будут являться мерой несоблюдения аддитивности рефракции.

Результаты расчетов приводим в табл. 5.

Здесь $R_э$ — молекулярная рефракция аддитивного соединения, найденная экспериметальным путем. $\Sigma R_э$ — молекулярная рефракция аддитивного соединения, как сумма экспериментально найденных рефракций компонетов с применением правила аддитивности. $\Delta R_э = R_э — \Sigma R_э$ — величина отклонения от аддитивности рефракции.

Из анализа этой таблицы видно, что в случае растворов аддитивного соединения пикриновая кислота — бензол правило аддитивности соблюдается, так как его рефракция является суммой рефракций отдельных компонентов. Следовательно, можно предполагать, что в растворе отдельно находятся молекулы пикриновой кислоты и бензола, не действуя друг

на друга. В двух остальных случаях образование молекулы аддитивного соединения связано с уменьшением суммарного объема молекул одного и другого компонента в растворе, так как величина $\Delta R_э$ отрицательна.

Если предположить, что величина $\Delta R_э$ является мерой прочности исследованных соединений в нитробензоле, то видно, что эта прочность растет, начиная от соединения с бензолом через соединение с нафталином, и достигает самой большой величины для аддитивного соединения с антраценом.

Нужно отметить, что эти выводы остаются в полном согласии с результатами, полученными нами в предыдущей работе [1].

Рис. 7. Зависимость удельной рефракции $r_{НРА}$ аддитивного соединения пикриновая кислота — антрацен (НРА) от концентрации в растворе

Выводы

Исследовались нитробензольные растворы аддитивных соединений пикриновой кислоты с некоторыми циклическими углеводородами, как бензол, нафталин и антрацен, в целях получения таких физико-химических характеристик, как удельная и молекулярная рефракция. Проводились измерения плотности и показателя преломления нитробензольных растворов как аддитивных соединений, так и их компонентов.

На основе экспериментальных данных выведены следующие закономерности.

1) Зависимости как плотности, так и показателя преломления этих растворов от их концентрации в весовых процентах можно выразить рядом уравнений линейного характера.

2) Измерены растворимости исследуемых веществ в нитробензоле на основе измерений плотности и показателя преломления их нитробензольных растворов с применением вышеупомянутых уравнений.

3) Исходя из применения правила аддитивности рефракции к нитробензольным растворам исследуемых веществ, рассчитаны удельная и молекулярная рефракция веществ.

4) При анализе зависимости рефракции от концентрации растворов обнаружено, что рефракция аддитивных соединений меняется с концентрацией. По мере роста концентрации она приближается асимптотически к определенным величинам, которые были нами приняты за величины молекулярных рефракций этих соединений. В случае растворов компонентов этот ход не наблюдался.

5) Показано, что экспериментально найденная величина молекулярной рефракции аддитивного соединения в нитробензольном растворе не является суммой экспериментальных величин молекулярной рефракции отдельных компонентов, образующих эти соединения в том же растворителе. Величину отклонения от аддитивности можно принять за меру прочности исследуемых соединений в нитробензольных растворах.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
12. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Горбачев и Е. Я. Миндович, Журн. физ. хим., 27, 1391, 1953.

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЦЕПНЫХ РЕАКЦИЙ

IV. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ ПО ПРОСТРАНСТВУ И РАСЧЕТ КИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ДИФФУЗИИ

С. С. Васильев

Постановка вопроса

Вопрос о роли процессов диффузий активных частиц в кинетике цепных реакций рассматривался в книге Н. С. Акулова [1]. Система дифференциальных кинетических уравнений в этом случае им записывается в следующей форме * ([1], стр. 128):

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = u_{0i} + \sum_j a_{ij} n_j + \mathscr{D}_i \Delta n_i \quad (i, j = 1, 2, \ldots, k), \tag{1}$$

где n_i, n_j — концентрации активных частиц, являющиеся функциями как времени, так и координат, u_{0i} — скорость первичной генерации активных частиц, $\mathscr{D}_i$ — физический коэффициент диффузии, Δ — знак оператора Лапласа. Строка (i, $j = 1, 2, \ldots, k$) показывает, что индексы i, j принимают значения от 1 до k, где k — число активных частиц, учитываемых системой (1). Ниже, для краткости, мы каждый раз выписывать этого не будем, но будем предполагать, что эти значения сохраняются во всех тех случаях, когда выписываются члены с индексами i или j.

Н. С. Акуловым ([1], стр. 128—138) было описано интегрирование системы (1) для случая, когда она оказывается однородной, т. е. для моментов времени, когда

$$u_{0i} \ll \sum_j a_{ij} n_j. \tag{2}$$

Тогда система (1) приобретает вид:

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \sum_j a_{ij} n_j + \mathscr{D}_i \Delta n_j. \tag{3}$$

В основу этого интегрирования Н. С. Акуловым был положен надежный метод, оправдавший себя в решении ряда задач теоретической физики, в частности, задач по теории теплопередачи и более простых случаев диффузии. Эти более простые случаи диффузии рассматривались также в книге Д. А. Франк-Каменецкого [5]. Во всех этих случаях должно быть удовлетворено основное операторное соотношение

$$\Delta \psi_p = \lambda_p \psi_p, \tag{4}$$

где ψ_p будут собственными функциями, а λ_p — собственными числами оператора Δ, причем функции ψ_p будут характеризовать распределение частиц по пространству.

---

* Здесь и ниже мы сохраняем обозначения, применявшиеся нами ранее в [2—4]. Эти обозначения несколько отличны от обозначений Н. С. Акулова (см. примечание на стр. 1199 [3]).

Выражение общих интегралов однородной системы (3) Н. С. Акулов записывает в такой форме ([1], стр. 134):

$$n_i = \sum_m \sum_p b_{i,p}^{(m)} \psi_p e^{\varphi_p^{(m)} t}; \tag{5}$$

где $b_{i,p}^{(m)}$ — некоторые постоянные коэффициенты, соответствующие корням $\varphi_p^{(m)}$ характеристического алгебраического уравнения, отвечающего системе (3) (см. ниже).

Ранее [4] были описаны общие интегралы неоднородной системы дифференциальных уравнений кинетики цепных реакций без учета процессов диффузии.

В настоящей работе ставится задача — обобщить полученные ранее результаты, найдя общие интегралы неоднородной системы (1), учитывающей диффузию. Одновременно с этим ниже дается расчет кинетических констант диффузии, удобство пользования которыми для учета диффузии активных частиц было уже отмечено в [2].

Интегрирование неоднородной системы дифференциальных кинетических уравнений с учетом процессов диффузии

Неоднородной системе (1) сопоставим однородную систему (3). В соответствии с множеством чисел p частные решения системы (3) следует искать в форме:

$$n_i = \beta_{i,p} \psi_p e^{\varphi_p t}. \tag{6}$$

Подстановка (6) в (3) с учетом (4) дает систему алгебраических уравнений, число которых оказывается равным числу k активных частиц

$$\left.\begin{aligned} &(a_{11} - \varphi_p + \lambda_p \mathscr{D}_1)\beta_{1,p} + a_{12}\beta_{2,p} + \ldots = 0,\\ &a_{21}\beta_{1,p} + (a_{22} - \varphi_p + \lambda_p \mathscr{D}_2)\beta_{2,p} + \ldots = 0,\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Условием разрешимости этой системы является равенство нулю ее детерминанта, который обозначим через A_p:

$$A_p = 0. \tag{8}$$

Как и раньше [3, 4], найдем, что условие (7) дает уравнение k-ой степени для φ_p, решение его дает корни $\varphi_p^{(m)}$, число которых равно k, причем индекс m является одним из чисел 1, 2, . . . , k.

Заметим, что при решении аналогичным методом задач по теплопроводности ([6], стр. 65) не вычисляют бесконечное множество корней $\varphi_p^{(m)}$ для всех возможных значений p, но ограничиваются некоторым конечным числом:

$$p = 1, 2, \ldots, q. \tag{9}$$

Чем больше берется значение q, тем точнее результат расчета.

Подстановка $\varphi_p^{(m)}$ в (7) дает систему равенств, пригодную для установления соотношений между коэффициентами $\beta_{j,p}^{(m)}$:

$$\left.\begin{aligned} &(a_{11} - \varphi_p^{(m)} + \lambda_p \mathscr{D}_1)\beta_{1,p}^{(m)} + a_{12}\beta_{2,p}^{(m)} + \ldots = 0,\\ &a_{21}\beta_{1,p}^{(m)} + (a_{22} - \varphi_p^{(m)} + \lambda_p \mathscr{D}_2)\beta_{2,p}^{(m)} + \ldots = 0,\\ &\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Детерминант системы (10) обозначим через $A_p^{(m)}$, причем заметим, что этот детерминант получается при замене φ_p на $\varphi_p^{(m)}$ в детерминанте A_p, а поэтому

$$A_p^{(m)} = 0. \tag{11}$$

Система (10) распространяет системы равенств (7) ранее опубликованной работы [4] на случай любого значения p. Поэтому здесь нам остается только обобщить введенные там выражения. Для этого применим следующие обозначения.

Отношения коэффициентов $\beta_{j,p}^{(m)}$ к коэффициенту $\beta_{1,p}^{(m)}$ обозначим через

$$\gamma_{j1,p}^{(m)} = \frac{\beta_{j,p}^{(m)}}{\beta_{1,p}^{(m)}} = \frac{A_{ij,p}^{(m)}}{A_{i1,p}^{(m)}} \quad (i = 1, \text{ или } 2, \text{ или} \ldots k), \tag{12}$$

где $A_{ij,p}^{(m)}$ — миноры детерминанта $A_p^{(m)}$, отвечающие члену $\beta_{j,p}^{(m)}$, стоящему в любой из строк i этого детерминанта и в столбце j. Введение коэффициентов $\gamma_{j1,p}^{(m)}$ облегчает написание выражений общих интегралов системы (1).

Далее, составляем вспомогательный детерминант из коэффициентов $\gamma_{j1,p}^{(m)}$:

$$\Gamma_p = |\gamma_{j1,p}^{(m)}| \quad (j;\ m = 1, 2, \ldots, k), \tag{13}$$

миноры этого детерминанта обозначаем через $\Gamma_{jm,p}$, где j — номер строки, m — номер столбца, в котором стоит в детерминанте Γ_p член $\gamma_{j1,p}^{(m)}$, отвечающий этому минору.

В выражении (5) общих интегралов однородной системы (3) коэффициенты $b_{i,p}^{(m)}$ не зависят от времени. При интегрировании неоднородной системы (1) коэффициенты $b_{i,p}^{(m)}$ надо уже рассматривать как функции времени. Для этого следует представить их в виде произведения двух сомножителей: коэффициентов, которые мы обозначим через $C_p^{(m)}$, зависимых от времени, и величин, которые мы обозначаем через $\beta_{i,p}^{(m)}$, — не зависимых от времени:

$$b_{i,p}^{(m)} = C_p^{(m)} \beta_{i,p}^{(m)}. \tag{14}$$

Тогда общие интегралы (5) представятся в такой общей форме:

$$n_i = \sum_m \sum_p C_p^{(m)} \beta_{i,p}^{(m)} \psi_p e^{\varphi_p^{(m)} t}. \tag{15}$$

Легко видеть, что эти соотношения обобщают равенства (15) работы [4]. Поэтому, следуя описанному там пути, придем к равенствам:

$$\sum_m \sum_p \beta_{i,p}^{(m)} \psi_p e^{\varphi_p^{(m)} t} \frac{\partial C_p^{(m)}}{\partial t} = u_{0i}. \tag{16}$$

Интегрирование этих выражений должно дать постоянные $C_{0,p}^{(m)}$, которые найдем из начальных условий, полагая в (15) $t = 0$:

$$\sum_m \sum_p C_{0,p}^{(m)} \beta_{i,p}^{(m)} \psi_p = n_{0i}, \tag{17}$$

где n_{0i} — начальные концентрации активных частиц.

Применяя метод, известный из теории рядов Фурье, множим обе части равенств (16) и (17) на ψ_p и интегрируем по всему пространству. Полагая для краткости

$$\frac{\int u_{0i}\psi_p dv}{\int \psi_p^2 dv} = u_{0i,p}, \tag{18}$$

$$\frac{\int n_{0i}\psi_p dv}{\int \psi_p^2 dv} = n_{0i,p} \tag{19}$$

и принимая во внимание ортогональность функций ψ_p, приводим (16) и (17) к следующим выражениям:

$$\sum_m \beta_{i,p}^{(m)} e^{\varphi_p^{(m)} t} \frac{\partial C_p^{(m)}}{\partial t} = u_{0i,p}, \tag{20}$$

$$\sum_m \beta_{i,p}^{(m)} C_{0,p}^{(m)} = n_{0i,p}. \tag{21}$$

Но в этой форме уравнения (20) и (21) являются не чем иным, как обобщением на случай любого p выражений (16) и (19) работы [4]. Последние получаются из (20) и (21), если в них откинуть индекс p.

Это значит, что мы можем непосредственно воспользоваться формой найденных ранее решений, вводя только в них обобщенное значение коэффициентов $\gamma_{j1,p}^{(m)}$ из уравнений (12) и значение вспомогательных детерминантов Γ_p, данных равенствами (13).

Тогда, полагая

$$F_p^{(m)} = \frac{e^{\varphi_{p-}^{(m)} t_1}}{\varphi_p^{(m)}}, \tag{22}$$

$$f_p^{(m)} = e^{\varphi_p^{(m)} t}, \tag{23}$$

$$H_p^{(m)} = \frac{\sum_j u_{0j,p}\Gamma_{jm,p}}{\Gamma_p}, \tag{24}$$

$$h_p^{(m)} = \frac{\sum_j n_{0j,p}\Gamma_{jm,p}}{\Gamma_p}, \tag{25}$$

выражение общих интегралов неоднородной системы (1), учитывающей процессы диффузии, найдем в таком виде:

$$n_i = \sum_m \sum_p \gamma_{i,p}^{(m)} \psi_p (H_p^{(m)} F_p^{(m)} + h_p^{(m)} f_p^{(m)}). \tag{26}$$

Особый случай распределения по пространству центров первичного зарождения цепных реакций

Можно указать особый случай начального распределения по пространству центров зарождения цепной реакции, при котором приведенные выше вычисления сильно упрощаются.

Для этого обратим внимание на то, что собственные функции ψ_p, входящие во все приведенные выше формулы, имеют ту или иную форму

в зависимости от формы реакционного сосуда и условий на его границе. Пусть у стенок происходит гибель активных частиц,— это значит, что концентрация их у поверхности стремится к нулю. Наоборот, в центре сосуда или на его центральной оси, или около центральной плоскости число частиц может быть сделано максимальным. Так как функции ψ_p выражают зависимость концентраций активных частиц от координат, то граничные условия, налагаемые на эти функции, могут быть записаны в таком виде:

$$\psi_p = \psi_p\left(\frac{r}{\rho}\right); \quad r = 0, \quad \psi_p = 1; \quad r = \rho, \quad \psi_p = 0, \tag{27}$$

где ρ — расстояние от центральной области до стенок, r — расстояние до центральной области данной точки, для которой берется значение r.

Для любых форм сосуда, как это будет показано ниже, первая собственная функция ψ_1 при заданных условиях (27) монотонно спадает от центральной области до стенки сосуда. Другие же функции ψ_p $(p \neq 1)$ для области внутри сосуда могут принимать значения нулей, максимумов и минимумов.

Очевидно, что экспериментатор всегда может задать такое расположение центров первичной генерации активных частиц, которое было бы подобно виду той или иной функции ψ_p для данного сосуда с учетом граничных условий (27). Наиболее просто осуществить распределение, соответствующее первой собственной функции. Такое распределение до известной степени может осуществляться, например, тогда, когда в плоскопараллельном сосуде первичная генерация активных частиц осуществляется преимущественно около центральной плоскости сосуда, или — в цилиндрическом сосуде — генерация сосредоточивается около центральной оси сосуда, или, наконец, в сферическом сосуде — около центра сосуда. При специальной же постановке опыта всегда можно довольно близко приблизить характер распределения центров первичной генерации активных частиц к форме спадения от центральной области к стенке первой собственной функции ψ_1 оператора Лапласа для данного сосуда.

В этом случае окажется, что скорость первичной генерации u_{0i} изобразится таким образом:

$$u_{0i} = \psi_1 u_{0i}^*, \tag{28}$$

где u_{0i}^* уже не будет зависеть от координат.

Также представим себе, что первоначальные концентрации n_{0i} (если они отличны от нуля) распределены подобным же образом:

$$n_{0i} = \psi_1 \cdot n_{0i}^*, \tag{29}$$

где n_{0i}^* не зависят от координат.

Подставляя (28) в (18) и (29) в (19) и принимая во внимание ортогональность функций ψ_p, получим весьма интересный результат. Найдем, что

$$u'_{0i,\,p} = \begin{matrix} u_{0i}^*, & \text{если } p = 1, \\ 0, & \text{если } p \neq 1; \end{matrix} \tag{30}$$

$$n_{0i,\,p} = \begin{matrix} n_{0i}^*, & \text{если } p = 1, \\ 0, & \text{если } p \neq 1. \end{matrix} \tag{31}$$

Подставляя (30) в (24) и (31) в (25), найдем, что в выражении (26) все члены, содержащие $p \neq 1$, будут равны нулю, и останутся только члены, содержащие $p = 1$, т. е. получим

$$n_i = \psi_1 \sum_m \gamma_{i1,1}^{(m)} \left(H_1^{(m)} F_1^{(m)} + h_1^{(m)} f_1^{(m)}\right). \tag{32}$$

Но легко видеть, что в выражении (32) члены, стоящие под знаком суммы, не зависят от координат, а следовательно, и от индекса $p = 1$. Поэтому этот последний может быть откинут. Другими словами, можно положить

$$\sum_m \gamma_{i1}^{(m)} \left(H^{(m)} F^{(m)} + h^{(m)} f^{(m)}\right) = n_i^*; \tag{33}$$

$$n_i = \psi_1 n_i^*. \tag{34}$$

Равенства (33) тождественны соотношениям (24) работы [4], в которых концентрации активных частиц предполагались не зависящими от координат. В начале [4] было оговорено, что такая независимость концентрации от координат может иметь место внутри (в центре) достаточно большого реакционного сосуда. Приняв во внимание условие (27), найдем, что для этого случая в (34) следует положить

$$\psi_1 = 1; \quad n_i = n_i^*. \tag{35}$$

В других частях реакционного сосуда в рассматриваемом случае концентрация активных частиц определяется равенством (34), т. е. равно произведению концентрации в центре сосуда n_i^* на функцию ψ_1.

Сопоставление равенств (28), (29) и (34) показывает, что если с самого начала задать указанное равенствами (28) и (29) распределение по пространству центров зарождения цепной реакции, то это распределение по пространству сохранится неизменным в течение всего хода процесса.

В этом случае все расчеты кинетики цепных реакций весьма облегчаются, так как в расчет надо принимать только k корней $\varphi^{(m)}$ и только одну собственную функцию ψ_1.

Значение кинетических констант диффузии

В [2] указывалось, что для учета исчезновения активных частиц на стенках удобно ввести «кинетические константы диффузии» D_i, связь которых с обычными физическими коэффициентами диффузии $\mathscr{D}_i$ в общем виде может быть представлена так:

$$D_i = K \frac{\mathscr{D}_i}{\rho^2}, \tag{36}$$

где ρ — расстояние от центра сосуда до стенки, K — некоторый коэффициент пропорциональности, зависящий от формы сосуда.

В этом случае произведение $D_i n_i$ выражает собою скорость диффузии активных частиц к стенкам, так что процесс диффузии можно условно рассматривать как реагирование активных частиц в некотором направлении N'.

Покажем, что такое рассмотрение процесса диффузии будет давать вполне точные результаты для наиболее простого рассмотренного случая,

когда распределение первичных центров зарождения цепной реакции определяется первой собственной функцией оператора Лапласа для данного сосуда, т. е. задается равенствами (28) и (29).

В самом деле, учитывая (14) и (34), найдем, что в этом случае скорость диффузии будет равна

$$\mathscr{D}_i \Delta n_i = \mathscr{D}_i \lambda_1 n_i. \tag{37}$$

Так как в системе (1) член $\mathscr{D}_i \Delta n_i$ имеет положительный знак, а диффузия означает исчезновение активных частиц, то, полагая

$$\lambda_p = -l_p^2, \quad \lambda_1 = -l_1^2, \tag{38}$$

напишем

$$\mathscr{D}_i \Delta n_i = -l_1^2 \mathscr{D}_i n_i = -D_i n_i, \tag{39}$$

откуда видно, что кинетическая константа диффузии может быть весьма просто вычислена, если известно первое собственное число оператора Лапласа для данного сосуда. Из (38), (39) и (36) получаем

$$D_i = l_1^2 \mathscr{D}_i = -\lambda_1 \mathscr{D}_i, \tag{40}$$

$$\frac{K}{\rho^2} = l_1^2 = -\lambda_1. \tag{41}$$

Уравнение (39) показывает также, что в рассматриваемом случае безразлично, вводить ли в исходную систему равенств члены $\mathscr{D}_i \Delta n_i$ или смотреть на процесс диффузии как на некоторую форму реагирования активных частиц и, следовательно, включить член $-D_i n_i$ в сумму $\Sigma\, a_{ij} n_j$, благодаря чему систему (1) можно уже писать без членов $\mathscr{D}_i \Delta n_i$.

В книге Д. А. Франк-Каменецкого ([5], стр. 83—86) рассмотрен случай диффузии частиц в реакционной системе, когда концентрация их подчиняется условию $\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau}$, где τ — некоторое характеристическое время, которое может быть связано с кинетической константой диффузии D_i простым соотношением

$$D_i = \frac{1}{\tau_i}. \tag{42}$$

В действительности, сопоставляя равенства (II, 20) и (II, 24) указанной книги [5] с нашими равенствами (4) и (40), мы придем к соотношению (42).

Д. А. Франк-Каменецкий на основании соображения размерности приходит к выводу, что характеристическое время τ должно быть пропорционально $\frac{d^2}{\mathscr{D}}$, где d — размер сосуда, $\mathscr{D}$ — физический коэффициент диффузии. В [2] мы пришли к равенству (36), выражающему то же положение, на основании рассмотрения скорости достижения активными частицами стенки в силу их брауновского движения. Но, используя граничное условие (27) и вычисляя значение собственных чисел λ_1 для различных форм реакционных сосудов, можно, не прибегая к аналогиям теории размерности, получить непосредственно значение кинетических констант диффузии по уравнению (40), что и выполняется ниже.

В книге Н. С. Акулова ([1], стр. 133) приведены собственные функции и собственные числа оператора Лапласа для случая плоскопараллельного сосуда.

Операторное уравнение (4) в этом случае имеет вид:

$$\frac{d^2\psi_p}{dr^2} = \lambda_p \psi_p. \qquad (43)$$

Этому уравнению удовлетворяют собственные функции

$$\psi_p = \cos l_p r. \qquad (44)$$

Подстановка (44) в (43) приводит к равенству (38).

Наложение граничного условия (27), утверждающего, что около стенки концентрация активных частиц равна нулю, приводит к равенству

$$\psi_p = \cos l_p \rho = 0 = \cos \frac{\pi}{2}(2p-1); \qquad (45)$$

тогда

$$l_p = \frac{\pi}{2}\,\frac{2p-1}{\rho}. \qquad (46)$$

Подставляя сюда $p=1$, находим $l_1 = \frac{\pi}{2\rho}$, и тогда по уравнению* (40) для плоскопараллельного сосуда имеем

$$D_i = \frac{\pi^2}{4\rho^2}\mathcal{D}_i \sim \frac{2{,}5}{\rho^2}\mathcal{D}_i. \qquad (47)$$

Первая же собственная функция для плоскопараллельного сосуда равна

$$\psi_1 = \cos \frac{\pi}{2}\,\frac{r}{\rho}. \qquad (48)$$

Подобным образом можно произвести расчет константы D_i и собственной функции ψ_1 для цилиндрического сосуда. Если выразить оператор Лапласа в цилиндрических координатах, его значение будет зависеть только от расстояния r от центральной оси. Принимая обозначение (45), операторное уравнение (4) представим в виде

$$\frac{d^2\psi_p}{dr^2} + \frac{1}{r}\,\frac{d\psi_p}{dr} + l_p^2\psi_p = 0. \qquad (49)$$

Это уравнение рассматривалось Шоттки в его теории амбиполярной диффузии электронно-ионных пар из разрядной зоны к стенкам разрядной трубки (см. [7], стр. 100, также [8]).

Собственными функциями уравнения (49) являются функции Бесселя первого рода нулевого порядка, которые обозначаются так:

$$\psi_p = J_0(l_p r). \qquad (50)$$

Граничное условие (27) дает

$$\psi_p = J_0(l_p \rho) = 0. \qquad (51)$$

Это равенство удовлетворяется при значениях l_p ([9], стр. 298)

$$l_1 = \frac{2{,}4048}{\rho}; \quad l_2 = \frac{5{,}5201}{\rho}; \quad \ldots\ldots \qquad (52)$$

* В [2] приближенные вычисления значения K для плоскопараллельного сосуда на основе теории броуновского движения давали $K \approx 3{,}8$.

Тогда, приняв во внимание (40), получим для цилиндрического сосуда

$$D_i = \frac{2,4048^2}{\rho^2}\,\mathscr{D}_i \sim \frac{6}{\rho^2}\,\mathscr{D}_i. \qquad (53)$$

Первая же собственная функция для цилиндрического сосуда будет иметь вид:

$$\psi_1 = J_0\left(2,4048\,\frac{r}{\rho}\right). \qquad (54)$$

Для сосуда сферической формы выразим оператор Δ в сферических координатах, считая, что концентрация частиц является функцией только расстояния от центра сосуда. Принимая опять (38), получим из (4)

$$\frac{d^2\psi_p}{dr^2} + \frac{2}{r}\,\frac{d\psi_p}{dr} + l_p^2\psi_p = 0. \qquad (55)$$

Решением этого уравнения являются функции: ([6], стр. 47):

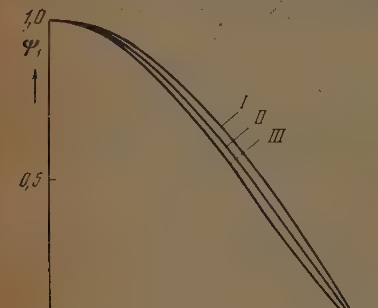
$$\psi_p = \frac{\sin l_p r}{l_p r}. \qquad (56)$$

Для граничного условия (27) получим

$$\sin l_p\rho = 0 = \sin \pi p. \qquad (57)$$

Это дает

$$l_p = \frac{\pi}{\rho}\,p. \qquad (58)$$



Собственные функции ψ_1 для различных форм реакционных сосудов. *I* — для плоскопараллельного сосуда; *II* — для цилиндрического сосуда *III* — для сферического сосуда

На основании (40) получим для сферического сосуда

$$D_i = \frac{\pi^2}{\rho^2}\,\mathscr{D}_i \sim \frac{10}{\rho^2}\cdot\mathscr{D}_i, \qquad (59)$$

первая же собственная функция для сферического сосуда будет

$$\psi_1 = \frac{\sin \pi\,\frac{r}{\rho}}{\pi\cdot\frac{r}{\rho}}. \qquad (60)$$

На рис. 1 сопоставлен ход собственных функций ψ_1 для рассмотренных случаев различных форм реакционных сосудов.

А. С. Акулов ([1], стр. 163—172) рассматривает случай, когда соприкосновение активных частиц со стенкой приводит к зарождению новой цепной реакции. Он доказывает, что в этом случае скорость поступления активных частиц со стороны стенок должна быть представлена выражением $\frac{S}{v}\sigma_{ij}n_j$, в котором σ_{ij} — число частиц сорта i, которые продуцируются единицей поверхности в единицу времени, когда в единице объема концентрация активных частиц сорта j равна $n_j = 1$. К такому же результату приводит и рассмотрение поверхностных реакций активных частиц при использовании кинетических констант диффузии. Но расчет в этом случае приобретает более простой характер.

В самом деле, пусть $D_j n_j$ изображает скорость исчезновения активных частиц сорта j из единицы объема реакционного сосуда. Частицы сорта j, достигнув стенки, продуцируют частицы сорта i, так что в единице объема в единицу времени появляется $\varkappa_{ij} D_j n_j$ этих частиц. Тогда во всем объеме в единицу времени появляется $\varkappa_{ij} D_j n_j v$ частиц сорта i. Но эти частицы генерируются поверхностью S, причем каждая единица поверхности продуцирует в единицу времени $\sigma_{ij} n_j$ частиц. Приравнивая эти величины, найдем, что

$$\varkappa_{ij} D_j = \frac{S}{v} \sigma_{ij}. \qquad (61)$$

Как видно, в этом случае изменение формы реакционного сосуда будет сказываться на роли поверхностной реакции в развитии цепной реакции в зависимости от того, как будет меняться отношение S/v.

Выводы

1. Найдены значения интегралов неоднородной системы кинетических дифференциальных уравнений при условии любого распределения по пространству начальных центров зарождения цепных реакций.

2. Показано, что при некотором определенном характере распределения этих центров, когда оно описывается первой собственной функцией оператора Лапласа для данного сосуда, распределение активных частиц по пространству сохраняется постоянным во все время протекания цепной реакции. Кинетический расчет в этом случае сильно упрощается.

3. Показано, что для указанного случая диффузия активных частиц из зоны реакции вполне строго и весьма просто может учитываться при помощи кинетических констант диффузии, понятие о которых было введено в [2].

4. Приведен расчет кинетических констант диффузии активных частиц для различных форм реакционных сосудов.

Технологический институт
легкой промышленности
им. Л. М. Кагановича
Москва

Поступила
5.I.1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Акулов, Теория цепных процессов, Госиздат, 1951.
2. С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 26, 1024, 1952.
3. С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 26, 1198, 1952; 27, 312, 1953.
4. С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 27, 1081, 1953.
5. Д. А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд-во АН СССР, 1947.
6. Г. Гребер и С. Эрк, Основы учения о теплообмене, ОНТИ НКТП СССР, 1936.
7. А. Энгель и М. Штенбек, Физика и техника электрического разряда в газах, т. II, ОНТИ НКТП СССР, 1936.
8. С. С. Васильев, Журн. физ. химии, 26, 1577, 1952.
9. Е. Янке и Ф. Эмде, Таблицы функций, ГИТТЛ, 1949.

ДИСКУССИЯ

К ВОПРОСУ О ТРЕХ ПРЕДЕЛАХ САМОВОСПЛАМЕНЕНИЯ ГОРЮЧИХ СМЕСЕЙ

В. В. Воеводский

В последнее время в советской научной литературе появилось довольно значительное число работ, посвященных вопросу о механизме самовоспламенения горючих смесей, о положении пределов самовоспламенения и т. д. Этот вопрос действительно весьма интересен как с практической, так и с теоретической стороны. Однако положения, высказываемые различными авторами, настолько взаимно исключают друг друга, что создается впечатление о безнадежной путанице в рассматриваемом вопросе. В действительности же имеет место обратное: самовоспламенение — одно из наиболее хорошо изученных явлений, сопровождающих протекание быстрых химических реакций, теория его разработана весьма детально советскими учеными в 1930—1940 гг., подтверждена большим числом опытных данных и описывает практически все известные стороны этого явления. Поэтому в настоящее время речь может идти лишь о дальнейшем усовершенствовании этой теории, об открытии новых сторон сложного процесса воспламенения, а отнюдь не о создании новой теории этого явления.

Прежде всего отметим основные положения, которые должны быть приняты во внимание при анализе вопроса о воспламенении горючих смесей. Эти положения следующие:

1. Существует явление теплового неизотермического воспламенения горючих смесей, связанное с тем, что при недостаточной скорости теплоотвода, тепловыделение при протекании таких реакций может привести к прогрессивному саморазогреву смеси и в конечном счете к срыву теплового режима, проявляющегося в виде вспышки. Теория этого явления была детально разработана советскими исследователями (Н. Н. Семеновым [1], Д. А. Франк-Каменецким [2], О. М. Тодесом [3] и др.) и ими было показано на большом числе примеров (распад азометана, распад метилнитрата, окисление сероводорода и др.), что абсолютное положение теплового предела может быть вычислено на основании кинетических данных и тепловых характеристик без необходимости определения на опыте хотя бы одной точки предела. Более того, тепловая теория позволила предсказать существование воспламенения при реакции распада N_2O и предвычислить его положение. Эти расчеты были подтверждены впоследствии опытами Я. Б. Зельдовича и А. Яковлева [4]. Тепловое воспламенение всегда может иметь место при соответствующем выборе условий для реакций, идущих с выделением энергии, как для цепных, так и для нецепных.

2. В случае разветвленных цепных реакций возможен принципиально другой тип воспламенения. Это изотермическое воспламенение, обусловленное превышением суммарной скорости разветвления цепей в системе над суммарной скоростью обрыва цепей. Это явление был открыто и объяснено теоретически Н. Н. Семеновым [5], который показал, в частности, что область цепного воспламенения (расположенная обычно при пониженных давлениях) должна быть ограничена по давлению и сверху и снизу, т. е., что должны существовать два цепных предела воспламенения по давлению при данной температуре. Теория Н. Н. Семенова, созданная первоначально на основе измерения кинетики процесса и положения пределов воспламенения, была в дальнейшем количественно подтверждена на примере детального анализа конкретной схемы цепного окисления водорода, путем идентификации и изучения свойств активных центров, ведущих эту реакцию, радикалов OH и атомов H, в работах В. Н. Кондратьева [6].

Все изученные до сих пор разветвленные реакции относятся к классу окислительных реакций являются сильно экзотермическими. Совершенно ясно поэтому, что кроме цепного изотермического воспламенения при пониженных давлениях, в этих случаях может иметь место также и обычное тепловое воспламенение при высоких давлениях, обусловленное тем, что при повышении давления выше верхней границы области цепного воспламенения (т. е. выше второго предела) в системе начинает идти так называемая «медленная» реакция, скорость которой при больших давлениях во всех тех случаях, когда наблюдается третий предел, достигает значений, вполне достаточных для срыва теплового режима. Это представление было подвергнуто проверке на примере воспламенения смеси водорода с кислородом. Основываясь на данных

Н. М. Чиркова о кинетике медленной реакции окисления водорода, Д. А. Франк-Каменецкий [2] рассчитал положение предела воспламенения при различных температурах и диаметрах сосуда. Результаты этих расчетов находятся в достаточно хорошем согласии с более поздними опытами М. С. Зискина [8]. Точно так же Д. А. Франк-Каменецким [2] было показано, что и наблюдающийся в случае окисления H_2S третий предел воспламенения может быть рассчитан, исходя из тепловой теории. Можно добавить еще, что из сопоставления многочисленных литературных данных о третьем пределе воспламенения смесей $CO + O_2$ (с добавками H_2 или H_2O) и о кинетике реакции окисления CO [9, 10] следует, что и в этом случае воспламенение имеет тепловой характер.

Таким образом, любое рассмотрение вопроса о трех пределах должно исходить из следующего основного положения, подтверждаемого очень большим числом опытных и теоретических исследований. Три предела воспламенения по давлению наблюдались до настоящего времени только в случае некоторых окислительных реакций, т. е. в очень небольшом числе из известных цепных процессов. Нижние два предела, ограничивающие так называемый «полуостров воспламенения», соответствуют изотермическому цепному воспламенению, а третий предел, по крайней мере, во всех изученных случаях (кроме одного, указанного ниже), — тепловому неизотермическому воспламенению, обусловленному реакцией, протекающей под пределом. В случае цепных окислительных процессов эта реакция, естественно, цепная (доказательством этого может служить исключительно сильная зависимость скорости этой реакции от обработки стенок сосуда).

Наибольшую путаницу в вопрос о воспламенении внесли работы Н. С. Акулова [11], утверждающего, что он создал новую теорию воспламенения. Рассмотрим эти работы с точки зрения изложенных выше общих представлений.

Исходным положением «теории трех пределов воспламенения» Н. С. Акулова являются утверждения о том, что а) существование трех пределов воспламенения является наиболее характерным обязательным признаком любой цепной реакции и б) все три предела соответствуют цепным изотермическим взрывам, связанным с разветвлениями цепей. Так из § 47 монографии Н. С. Акулова, посвященного принципам установления цепной схемы цепного процесса, следует, что только после всестороннего сопоставления положения опытных пределов воспламенения с рассчитанными теоретически «можно считать, что предложенная схема действительно адэкватна реальному протеканию цепного процесса». Действительно, все теоретические построения Н. С. Акулова, посвященные этому вопросу (§ 20, 24, 48), исходят из необходимости создания такой схемы цепного процесса, которая могла бы объяснить существование трех цепных пределов.

Как это следует из сказанного выше, оба эти положения Н. С. Акулова противоречат многочисленному и разностороннему экспериментальному материалу, накопленному за двадцать с лишним лет существования цепной теории.

Во-первых, как быть с такими цепными реакциями, как реакции крекинга, полимеризации, галоидирования и т. д., т. е. с неразветвленными цепными реакциями. Отложить в соответствии с представлениями Н. С. Акулова вопрос об установлении их механизма до открытия в них явления трех пределов? Вряд ли такое решение удовлетворит науку. Уже сейчас совершенно ясно, что никаких трех пределов в этих реакциях нет и быть не может, и несмотря на это во многих случаях эти механизмы установлены достаточно надежно, что делает приведенное выше положение Н. С. Акулова неприменимым к этому большому классу цепных реакций. Однако и для разветвленных цепных реакций явление трех пределов наблюдается далеко не всегда и поэтому и в этом случае нельзя согласиться с утверждением Н. С. Акулова.

Во-вторых, столь же очевидно, что поскольку третий предел имеет почти всегда тепловой характер, то бессмысленно искать такую цепную схему, которая бы описывала одновременно два цепных и один нецепной предел. Необходимо отметить, что Н. С. Акулов в своих работах попросту игнорирует большое число экспериментальных и теоретических работ, посвященных воспламенению, ограничивая свои построения обработкой опытных данных из одной (!) экспериментальной работы [12].

Прежде чем перейти к подробному анализу работ Н. С. Акулова в этой области, следует напомнить еще несколько работ, связанных с вопросом о возможности единого цепного механизма всех трех пределов. Первая попытка объединить все три предела воспламенения единым цепным механизмом была сделана Эльбе и Льюисом [9] на конкретном примере механизма окисления водорода. Такая возможность вытекает, кстати говоря, из общепринятой в настоящее время схемы окисления водорода. Этим авторам пришлось, однако, отказаться от этой идеи потому, что их теория пришла в противоречие с опытом и уступила место более правильной и обоснованной теории теплового воспламенения [2]. Более глубокое и детальное рассмотрение вопроса о механизме окисления и горения водорода привело нас [13] к выводу о том, что в очень специфических условиях, при обработке стенок сосуда солями, когда автокаталитическая реакция под пределом замедляется в тысячи раз, тепловое воспламенение настолько затруднено, что в системе действительно может иметь место цепное воспламенение. Такое воспламенение водорода в обработанных сосудах наблюдали затем Гиншельвуд и Вилльбурн [14], а в 1948 г. нами с В. А. Полторак была поставлена специальная работа для сравнительного изучения воспламенения водорода в чистых

и обработанных солями сосудах. Результаты этой работы, опубликованные в 1950 г. [15], однозначно подтверждают основное положение, что в обычных условиях воспламенение на третьем пределе действительно имеет тепловой характер.

Несмотря на то что Н. С. Акулов начал свои работы по трем пределам уже значительно позже доказательства существования теплового воспламенения, а книга его вышла почти через год после опубликования упомянутой выше работы [15] по сопоставлению цепного и теплового воспламенения водорода,— в его статьях полностью отсутствует какое-либо упоминание о тепловом воспламенении. Н. С. Акулов, может быть, не согласен с положениями тепловой теории самовоспламенения, но тогда он обязан подвергнуть ее всесторонней критике. Применяемая же Н. С. Акуловым тактика замалчивания многочисленных работ советских авторов по этому вопросу, только часть которых цитирована нами [1, 2, 3, 8, 13, 15], представляет собой пример необъективного подхода к решению важного научного вопроса. Совершенно ясно, что такой односторонний подход не может привести к правильному решению поставленной проблемы. Действительно, Н. С. Акулов, как в работах 1942—1946 гг., так и в книге 1951 г. [11] и в статье 1952 г. [16] предпочитает исходить не из опыта, а из обычных для него «теоретических» представлений о механизме цепных процессов. Но хорошо известно, что в отрыве от опыта невозможно построить никакую теорию. «Теоретические» построения Н. С. Акулова являются наглядным подтверждением этого положения. Рассмотрим подробнее, к чему приводят эти построения. Для этого обратимся к наиболее подробной работе Н. С. Акулова — его монографии [11], подытоживающей цикл его работ по цепной теории за 11 лет.

Вопрос об уравнении трех пределов анализируется в этой книге в двух местах,— в § 24 и § 48,— и является, по утверждению автора, одним из узловых вопросов его теории — поскольку это уравнение непосредственно связано с основным уравнением Н. С. Акулова — уравнением для периода индукции.

Каковы же результаты, полученные Н. С. Акуловым в этих параграфах? Во-первых, нельзя не отметить внутреннее противоречие между конечными выводами § 24 и § 48, которые, по словам автора, отличаются только методом математической обработки одних и тех же теоретических предпосылок. Окончательным выражением § 24 является уравнение трех пределов, записанное в виде (стр. 124):

$$-a_0'-a_2'R_0(1-\gamma)c^2+R_0\left[a_1'+a_3'R_0(1-\gamma)c^2\right]e^{-\frac{E}{RT}}\gamma c=0 \qquad (24,18)$$

где

$$a_0'=\sigma_2\sigma_3,\quad a_2'=\sigma_2k_{03},\quad a_1'=(\varkappa-1)\sigma_3k_{02},\quad a_3'=(2\varkappa-1)k_{02}k_{03}.$$

Н. С. Акулов указывает при этом, что «легко показать, что данное уравнение при некоторых значениях C_i имеет три действительных положительных корня», т. е. что данное уравнение удовлетворяет поставленным требованиям — оно может, по мнению Н. С. Акулова, описывать положение всех трех пределов.

С другой стороны, в § 48, получив уравнение (48, 17), которое при выполнении общего условия воспламенения $A = 0$ полностью тождественно с уравнением (24,18), Н. С. Акулов вводит на стр. 217 две дополнительные оговорки, сводящиеся к дополнению схемы двумя новыми процессами и, на первый взгляд, лишь усложняющие общее условие пределов (24,18). Возникает недоуменный вопрос — если эти два процесса действительно необходимы, то почему же они не введены в § 24, а если они не обязательны, то нужно ли их вводить в общем виде в § 48, не оговаривая, для каких именно частных случаев это нужно делать.

Вопрос этот, однако, разрешается просто. Уравнение (24,18), вопреки утверждению Н. С. Акулова, никогда трех действительных положительных корней иметь не может. Необходимо отметить при этом, что это уравнение (24, 18) является точной копией уравнений, применявшихся Н. С. Акуловым в 1942—1945 гг. для описания явления трех пределов и для сопоставления с опытными данными П. С. Шантаровича и Б. Яковлева [12], определявшем положение трех реальных пределов воспламенения. Таким образом, мы сталкиваемся с неприемлемыми для советской науки приемами — реальное, наблюдаемое на опыте явление втискивается в рамки надуманной формальной схемы, которая не только ничем не обоснована, но и обладает тем, не замеченным ее автором, недостатком, что она принципиально не может соответствовать описываемому явлению. Можно только добавить еще, что анализ кубического уравнения на положительные корни может быть легко выполнен, и поэтому ясно, что никто из читателей за все это время и не подумал заподозрить Н. С. Акулова в том, что он этого не делал. Именно поэтому Н. Н. Семенову пришлось выступить на страницах ДАН СССР [17] с анализом этих ошибок Н. С. Акулова. Эта статья вышла за несколько месяцев до выхода в свет монографии Н. С. Акулова, и именно ей, повидимому, мы обязаны появлением указанных выше оговорок в § 48, формально позволяющих получить уравнение с тремя корнями.

Рассмотрим, однако, подробнее эти оговорки. Прежде всего следует напомнить, что основным отличием новой «теории» трех пределов Н. С. Акулова от прежних цепных теорий воспламенения и, в частности, от объяснения существования «полуострова вос-

пламенения», данного Н. Н. Семеновым [5], является утверждение о том, что, при тройных соударениях активного центра с двумя молекулами происходит не обрыв цепей, как это считает Н. Н. Семенов и многие другие, а продолжение, развитие цепи. Однако анализ схемы Н. С. Акулова и полученного им уравнения (24, 18) приводит к выводу, что до тех пор, пока не будет учтен тот факт, что тройные соударения могут приводить к обрыву,— уравнение (24,18) не может иметь трех корней. Но признать обрыв при тройных соударениях — это для Н. С. Акулова означает отход от предлагаемых им теоретических «новинок» и возврат к «опровергаемой» им теории Н. Н. Семенова. Поэтому он в § 48 (стр. 217) пишет следующее: «в общем случае следует учесть, что H_2SO, распадаясь, дает в среднем α молекул H_2O^*, и тогда вместо b_3 будем иметь αb_3». Однако, если посмотреть на схему Н. С. Акулова, то она записывается следующим образом:

$$\underbrace{O + H_2S + M}_{\text{тройное соударение активный центр — атом кислорода}} \xrightarrow{k_3} \left\{ \frac{H_2SO}{+M} \right\} \rightarrow \underbrace{H_2O^* + S + M}_{\text{продолжение цепи, появление нового активного центра } H_2O^*}$$

Появление H_2O^* в первоначальной схеме Н. С. Акулова происходило со скоростью $b_3\,(O) = k_3(H_2S)\,(M)\,(O)$. В новой схеме оно происходит со скоростью $\alpha b_3\,(O)$, где α по определению меньше единицы. Спрашивается, к чему тогда приводят остальные $(1 - \alpha)\,b_3\,(O)$ тройные столкновения? Ответ на этот вопрос только один — к появлению неактивных молекул (например, H_2O без звездочки), т. е. к обрыву цепей. Именно потому и только потому, что Н. С. Акулов учел обрыв цепей при тройных столкновениях, он смог получить уравнение, имеющее больше одного положительного корня. Таким образом, весь путь Н. С. Акулова при выводе его формулы может быть описан следующим образом: сначала отрицание всех старых теорий как ошибочных и формулировка новой, всеобщей, теории воспламенения. Далее,— после выявления явных ошибок и противоречий этой «новой» теории вместо честного признания их,— попытки исправления ее путем бесчисленных оговорок и дополнений, оказывающихся при ближайшем рассмотрении лишь возвратом к теории Н. Н. Семенова, давно «опровергнутой» автором. Совершенно ясно, что никак нельзя согласиться с таким изложением вопроса.

Возникает все же вопрос о том, не может ли такая «исправленная» теория оказаться в какой-либо мере полезной для описания опытных фактов, и, может быть, в результате, несмотря на недопустимую форму изложения, работа Н. С. Акулова по своему содержанию прогрессивна. Против этого прежде всего говорит тот факт, что и в этой «исправленной» теории совершенно не учитывается тепловое воспламенение, а без учета того реально существующего явления верной общей теории воспламенения построить нельзя. Совершенно естественно, что к такому же выводу нас приводит анализ уравнений «исправленной» теории Н. С. Акулова. Для этого мы рассмотрим § 48 монографии Н. С. Акулова и его последнюю статью по этому вопросу [16]. Речь идет об условии существования трех вещественных положительных корней у уравнения

$$-a_0 + a_1 p - a_2 p^2 + a_3 p^3 = 0. \qquad (1)$$

В статье Н. Н. Семенова это условие было приведено в виде $\frac{a_1 a_2}{a_0 a_3} > 1$, и именно этим видом этого условия и пользуется Н. С. Акулов в § 48 своей монографии. С моим замечанием, сделанным на заседании Ученого совета ИХФ АН СССР о том, что это условие должно быть заменено на значительно более жесткое, например, $\frac{a_1 a_2}{a_0 a_3} > 6$, Н. С. Акулов был не согласен, поскольку, по его мнению, оно противоречило теореме Рауса — Гурвица*. Повидимому, однако, он изменил свое мнение, поскольку в дальнейшем он направил в ДАН статью [16], содержащую еще более жесткое и правильное условие $\frac{a_1 a_2}{a_0 a_3} > 9$. Однако дело здесь даже не в том, кто первый сделал то или иное замечание,— дело в том, какое значение это замечание имеет для решения поставленного вопроса.

Из выкладок Н. С. Акулова следует, что условие существования трех корней должно быть записано в виде

$$\frac{a_1 a_2}{a_0 a_3} = \frac{(1 + \beta)\,\varkappa - 1}{(1 + \alpha)\,\varkappa - 1} > 9,$$

где α, β и $\varkappa$ — три независимые величины, соответствующие трем совершенно различным элементарным процессам. Прежде всего получим это условие и проанализи-

* См. стенограмму дискуссии на Ученом совете ИХФ от 8.II.1952 г.

руем его. Предположим, что уравнение (1) действительно имеет три положительных корня p_1, p_2 и p_3. Тогда, по известным алгебраическим теоремам:

$$\frac{a_0}{a_3} = p_1p_2p_3, \quad \frac{a_1}{a_3} = p_1p_2 + p_1p_3 + p_2p_3, \quad \frac{a_2}{a_3} = p_1 + p_2 + p_3$$

и

$$\frac{a_1a_2}{a_0a_3} = \frac{(p_1+p_2+p_3)(p_1p_2+p_1p_3+p_2p_3)}{p_1p_2p_3} = 3 + \left[\frac{p_1}{p_2} + \frac{p_2}{p_1}\right] + \left[\frac{p_1}{p_3} + \frac{p_3}{p_1}\right] + \left[\frac{p_2}{p_3} + \frac{p_3}{p_2}\right].$$

Каждая из трех скобок в правой части имеет вид функции $f(\lambda) = \frac{1}{\lambda} + \lambda$, имеющей минимум, равный 2 при $\lambda = 1$. Таким образом, действительно $\frac{a_1a_2}{a_0a_3} \geqslant 9$, причем знак равенства соответствует равенству корней $p_1 = p_2 = p_3$. В реальных же случаях всегда $p_1 \ll p_2 \ll p_3$. Примем, например, что $p_2 = 10p_1$, а $p_3 = 10p_2$, что соответствует реальным условиям. Тогда коэффициенты a_0, a_1, a_2 и a_3 уравнения (1) должны быть связаны условием

$$\frac{a_1a_2}{a_0a_3} \geqslant 3 + 10 + 10 + 100 = 123.$$

В обозначениях Н. С. Акулова это означает, что

$$\frac{\varkappa(1+\beta) - 1}{\varkappa(1+\alpha) - 1} \geqslant 123.$$

Из этого неравенства следует [поскольку в силу знакопеременности уравнения (1) $\varkappa(1+\alpha) > 1$], что

$$\frac{1}{1+\alpha} < \varkappa < \frac{1}{1+\alpha+\frac{\beta-\alpha}{122}},$$

или, так как α и β — математические вероятности, т. е. величины меньше единицы (в статье Н. С. Акулова [16] указание, что α и $\beta > 1$, очевидно, связано с опечаткой, поскольку это противоречит определению этих величин), то

$$\frac{1}{1+\alpha} < \varkappa < \frac{1}{1+\alpha+\frac{1-\alpha}{122}}.$$

Таким образом, две независимые величины α и $\varkappa$ оказываются связанными очень жестким условием. Так, например, если $\alpha = 0{,}2$, то три корня, соответствующие опытным значениям предельных давлений, существуют только лишь, если

$$0{,}833 < \varkappa < 0{,}837.$$

Вероятность такого соотношения для двух независимых величин α и $\varkappa$ ничтожно мала и совершенно ясно, что ни о какой «общей» теории здесь говорить не приходится.

Таким образом, необходимо признать, что и в «исправленном» виде теория, предлагаемая Н. С. Акуловым, также не может объяснить опытных данных, а наоборот, противоречит им. В своей статье [16] Н. С. Акулов пытается обойти критические замечания Н. Н. Семенова [15], ссылаясь на статью 1946 г. [11], где он якобы уже вводил «оговорки», приведенные в § 48 его книги.

Анализ этой работы показывает, однако, что Н. С. Акулов получил уравнение с тремя положительными корнями опять за счет того, что он ввел при помощи своих математических преобразований представление об обрыве в объеме при тройном соударении. Действительно, введение им гетерогенной гибели (с вероятностью α_3') активного центра S, получающегося при тройном соударении в объеме, совершенно идентично, при обычной записи, представлениям современной цепной теории. В своей же монографии Н. С. Акулов вводит совсем другие процессы, и поэтому его ссылка в [16] на статью [11] неосновательна. Таким образом, как это и следовало ожидать, Н. С. Акулов получает уравнение, имеющее три корня, только в тех случаях, когда, вопреки его собственным утверждениям, он признает обрыв цепей в объеме. Однако это «признание» в его работах связано со столь фантастическими и химически нелепыми схемами, как, например:

$$H_2O^* + O_2 \xrightarrow{\text{стенка}} H_2O + O + O$$

или

$$H_2S + O \rightarrow H_2SO,$$
$$H_2SO + M \rightarrow H_2O + S,$$

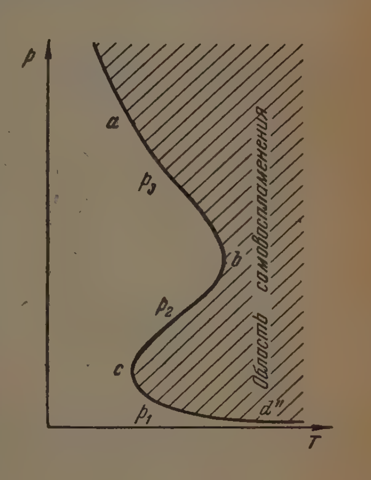
где H_2SO — «молекула типа перекиси» (!), что даже „исправленные“ уравнения Н. С. Акулова оказываются неприменимыми к практически интересным случаям и уже во всяком случае не могут претендовать на наименование «общей теории воспламенения».

Остается ответить еще только на один вопрос. Каким образом могли неверные уравнения Н. С. Акулова все-таки оказаться в соответствии с тремя пределами воспламенения при окислении H_2S, найденными П. С. Шантаровичем и Б. Яковлевым [12]. Ответ на этот вопрос можно получить из анализа метода обработки опытных данных, применяемого Н. С. Акуловым.

Опишем вкратце этот метод. Мы уже видели выше, что Н. С. Акулов получил из предложенной им схемы кубическое уравнение такого типа

$$p^3 - a_2' e^{E/RT} p^2 + a_1' p - a_0' e^{E/RT} = 0, \qquad (2)$$

[см. приведенное выше уравнение (24,18)]. Это уравнение имеет четыре независимых параметра a_0', a_1', a_2' и E. С другой стороны, опытные данные П. С. Шантаровича и А. Яковлева по пределам воспламенения смесей имеют вид кривой $abcd$ (см. рисунок). Совершенно естественно, что всегда можно подобрать уравнение $f(p, T) = 0$, более или менее удачно описывающее кривую. Вопрос только в том, какое для этого необходимо число произвольных параметров.



Применяя к описанию трех пределов воспламенения свою «теоретическую» формулу (2) без анализа тех условий, которые накладывает на коэффициенты принятая им схема, Н. С. Акулов попросту подменяет теоретическую интерпретацию явления постулатом о том, что кривая $abcd$ может быть описана уравнением с четырьмя параметрами. Эти параметры выбираются без всякой связи с какими-либо самостоятельными опытами, с одной только целью, чтобы «теоретическая» кривая прошла возможно ближе к опытной; для этого Н. С. Акулов вместо параметров a_0', a_1', a_2' и E вводит координаты точек b и c, т. е. четыре величины: p_c, p_b, T_c и T_b. Это еще больше затуманивает решение: ведь a_0', a_1', a_2' и E суть не просто эмпирические параметры, а комбинации определенных констант и энергия активации определенного процесса, т. е. величины, которые могут быть определены непосредственно. Н. С. Акулов ничего не говорит о прямом определении этих величин, но из приведенного выше анализа следует, что эти величины таковы, что уравнение Н. С. Акулова либо никогда (§ 24 монографии и статьи 1943—1945 гг. [11]), либо лишь в исключительно редких случаях (§ 48 [11] и статьи 1946 г. [11] и 1952 г. [16]) может описать явление трех пределов. В методе же расчета Н. С. Акулова возможность описания явления постулируется заранее, и задача сводится лишь к отысканию таких четырех эмпирических параметров, при которых выбранная расчетная формула дает наилучшие результаты.

Таким образом, ответ на поставленный нами вопрос заключается в следующем: Н. С. Акулов вовсе не описывает опытный материал при помощи своей «теоретической» формулы. Он просто подбирает эмпирическую формулу такого типа, чтобы она описывала опытную кривую. Это, вообще говоря, вполне законная операция, нужно установить, имеет ли она смысл. Нам кажется, что в данном конкретном случае смысла в составлении таких эмпирических формул, не связанных с существом явления, нет. Такие формулы полезны на начальном этапе развития каждой конкретной науки, когда возникает необходимость систематизации разнообразного опытного материала. Ввиду того что явления воспламенения вполне удовлетворительно описываются с единой общей теоретически обоснованной точки зрения, разработанной в работах Н. Н. Семенова и его учеников [1—3], нам представляется, что стремление Н. С. Акулова свести изучение этого явления к поискам новой, пусть даже довольно удачной, но эмпирической закономерности является порочным.

Подводя итог всему сказанному выше, необходимо отметить следующее:

1. Никакой теории трех пределов воспламенения Н. С. Акулова не существует а приводимые им рассуждения противоречат опытным фактам.

2. Попытки Н. С. Акулова как-либо привести в соответствие свои «теоретические» высказывания с опытом приводят по сути дела к повторению положений якобы опро-

вергнутой им теории Н. Н. Семенова и его школы, что и естественно, поскольку правильность этой теории воспламенения, созданной трудами большого числа советских физико-химиков, подтверждается многочисленными опытными фактами. Совершенно ясно поэтому, что пока нет никаких оснований требовать, как это делает Н. С. Акулов, пересмотра этой теории. Мы должны работать над дальнейшим совершенствованием и улучшением ее, а не возвращаться обратно, отрицая все сделанное за последние 20 лет.

3. По этой же причине применение Н. С. Акуловым эмпирических формул для анализа явления воспламенения в настоящее время не представляется целесообразным потому, что эти явления могут быть описаны с единой теоретической точки зрения, и именно в этом направлении и нужно прилагать основные усилия. Составление же разрозненных, теоретически не обоснованных эмпирических формул отвлекает внимание исследователей от основного правильного направления в этом вопросе и поэтому тормозит развитие науки.

Академия наук СССР
Институт химической физики
Москва

Поступила
17. XII. 1952

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, Усп. физ. наук, 23, 251, 1940.
2. Д. А. Франк-Каменецкий, Журн. физ. химии, 13, 738, 1939; Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Изд-во АН СССР, 1948.
3. О. М. Тодес, Журн. физ. химии, 4, 71, 1933; 13, 868, 1939; 13, 1594, 1939; 14, 1026, 1940; 14, 1447, 1940.
4. Я. Б. Зельдович и А. Яковлев, ДАН, 19, 689, 1938.
5. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, 1934.
6. В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, Изд-во АН СССР, 1944; Е. И. Кондратьева и В. Н. Кондратьев, Журн. физ. химии, 20, 1239, 1946.
7. Н. М. Чирков, Acta Phys. Chim. URSS, 6, 915, 1937.
8. М. С. Зискин, ДАН, 34, 279, 1942.
9. Б. Льюис и Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, ИИЛ, 1948.
10. В. Иост, Взрывы и горение в газах ИИЛ, 1952
11. Н. С. Акулов, ДАН, 39, 239, 1943; 48, 673, 1945; 54, 415, 1946; Теория цепных процессов, ГИИТА, 1951.
12. П. С. Шантарович и Б. Яковлев, Acta Phys. chim. URSS, 6, 71, 1937.
13. В. В. Воеводский, Журн. физ. химии, 20, 1985, 1946.
14. A. U. Willbourn a. C. N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. A., 185, 353, 1946.
15. В. А. Полторак и В. В. Воеводский, Журн. физ. химии, 24, 299, 1950.
16. Н. С. Акулов, ДАН, 83, 427, 1952.
17. Н. Н. Семенов, ДАН, 81, 645, 1951.
18. А. Б. Налбандян и В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, Изд-во АН СССР, 1949.

К ВОПРОСУ О РАЗВИТИИ ТЕОРИИ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

О. А. Реутов

Рассмотрению некоторых вопросов химического строения молекул посвящена серия статей Д. Н. Шигорина [1—3]. В связи с важностью обсуждаемой проблемы нам представляется необходимым хотя бы в краткой форме еще раз остановиться на некоторых, наиболее существенных дискуссионных вопросах, затронутых в вышеуказанных статьях.

Одним из таких вопросов является сравнительный метод в химии и конкретные формы его применения.

Очевидно, что выводы о связи между химическим строением и реакционной способностью, сделанные на основании рассмотрения строения и свойств каждого вещества в отдельности, не могут быть достаточно полными. Совершенно необходимо также учитывать сходство и отличия данного вещества от других и его место среди них. Поэтому методологически правильным и плодотворным способом характеристики реакционной способности вещества является метод сравнения химических и физических свойств исследуемого вещества с соответствующими свойствами других веществ, близких по химическому строению, связанных с данным веществом генетически или обладающих какими-либо другими качествами, объективно позволяющими использовать их для сравнения.

Метод сравнения является основным методом в проблеме взаимного влияния атомов и в представлениях о сопряжении связей. То обстоятельство, что, например, в молекуле анилина имеет место взаимное влияние аминогруппы и радикала фенила, можно обнаружить, только сравнивая характер аминогруппы анилина с характером таковой у жирных аминов, а также сравнивая характер фенильного остатка в анилине и, например, в бензоле. То обстоятельство, что в молекуле бутадиена двойные связи не изолированные, а сопряженные, можно обнаружить, только сравнивая их характер с характером двойных связей, например, в этилене и бутилене и т. п.

Таким образом методологическая основа представлений о взаимном влиянии атомов и представлений о сопряжении связей одна и та же — сравнительный метод в химии. Без сравнительного метода не может быть ни представлений о взаимном влиянии атомов, ни представлений о сопряжении связей.

В связи с методологической критикой Д. Н. Шигорина [1] представлений о сопряжении связей нами уже было показано на конкретном примере [4], что методологическая основа представлений о сопряжении связей одинакова с методологической основой представлений о взаимном влиянии атомов в молекуле, которые, однако, Д. Н. Шигорин не критикует. Д. Н. Шигорин по существу не смог привести никаких возражений по этому вопросу, ограничившись только совершенно не аргументированным несогласием ([3], стр. 1682).

В связи с вышеизложенным следует признать, что критика Д. Н. Шигориным представлений о сопряжении связей с методологической стороны является необоснованной.

Хорошо известны химические и физические отличия сопряженных связей (например, двойных связей в бутадиене) от связей изолированных (например, двойной связи в бутилене). Эти химические и физические отличия обусловлены определенного рода взаимным влиянием ненасыщенных атомов, специфичным для систем с сопряженными связями и качественно отличным от индукционного влияния.

Такого рода взаимное влияние может быть интерпретировано как результат взаимодействия π-электронов двух или нескольких сопряженных двойных связей, в силу чего его и предложено называть «сопряжением связей»*.

Совершенно необходимо отметить, что сопряжение связей следует понимать как **один из видов взаимного влияния атомов в молекулах**. Химическая связь представляет собой одну из форм взаимодействия материи (атомов); обсуждать форму взаимодействия и забывать о самой материи — значит допускать бессмыслицу.

Вместе с тем следует, однако, иметь в виду, что с введением электронных представлений в химию сама химическая связь по существу «материализовалась», стала вещественной; ее понимают в настоящее время не только как форму взаимодействия материи, но и как саму материю: определенное число валентных электронов химически связанных атомов. Отсюда появилась возможность возникновения таких терминов, как «взаимодействие связей» в смысле взаимодействия валентных электронов атомов в мо-

* Здесь дается определение наиболее ярко выраженного вида сопряжения связей — сопряжения двойных связей.

лекуле. Если не считаться с тем, какой смысл вкладывается в термин «взаимодействие связей» (как это делает Д. Н. Шигорин), то такой термин, естественно, может показаться принципиально неприемлемым.

Немаловажный (хотя совершенно другой) вопрос заключается в том, насколько удачен тот или иной термин, предложенный для обозначения определенного понятия или явления. В этом случае совершенно естественно требовать, чтобы применяемые термины наиболее правильно передавали существо обозначаемых ими понятий или явлений. В этой связи, вероятно во избежание дальнейших недоразумений, действительно следует отказаться от таких терминов, как «взаимодействие связей», и говорить только о взаимодействии атомов и их валентных электронов. Более того, возможно, следует обсудить также целесообразность употребления таких довольно общепринятых терминов, как «насыщенные связи», «насыщаемость связи», «свойства связей» и т. д., хотя, применяя такие термины, химики и физики обычно имеют в виду не собственно «связи», а химически связанные атомы. Наконец, можно обсудить возможность замены самого термина «сопряжение связей» каким-либо другим, если он будет лучше отражать существо дела. В настоящее же время, во избежание недоразумений, необходимо всегда иметь в виду, какое содержание вложено в термин «сопряжение связей», и не приписывать этому термину какого-либо иного содержания.

Нам представляется нецелесообразным вести дальнейшую дискуссию по вопросу о том, представляет ли сопряжение связей явление или нет. Известно, что значительное число споров возникает вследствие различного истолкования одних и тех же понятий. Вероятно, и в этом вопросе дело обстоит таким же образом.

Если явление понимать только как процесс, как это делает Д. Н. Шигорин, то ни взаимное влияние атомов, ни сопряжение связей не представляют собой явлений. Однако более правильным будет понимать явление шире. Явление представляет собой категорию материалистической диалектики, выражающую связь познания с материальным бытием. Такое более широкое понимание явления мы находим у классиков марксизма. Так, например, К. Маркс в «Введении к критике политической экономии» иллюстрирует познание сущности явления на примере такого явления, как население; тов. И. В. Сталин в работе «Экономические проблемы социализма в СССР» дает анализ такого явления, как групповая — колхозная собственность и т. д.

Было бы неправильным утверждать, что представления о сопряжении связей являются единственно возможной формой дальнейшего развития теории химического строения и проблемы взаимного влияния атомов, в частности. По этому поводу заметим следующее.

Существующая в настоящее время классификация химических связей на простые, двойные и тройные ни в какой мере не исчерпывает действительного разнообразия связей. Написание формул с применением этих трех типов связей во многих случаях дает только грубую, приближенную картину.

Для достижения лучшего соответствия действительности предложены три пути.

Во-первых, более удовлетворительное изображение строения молекул может быть достигнуто с применением вышеуказанных трех типов связей, оснащенных стрелками. По этому пути в настоящее время идет большая часть химиков.

Во-вторых, имеются предложения о дополнительном введении изображений для нецелочисленных связей (например, полуторных) с целью более точного отражения кратности связей в структурных формулах. Такое предложение, однако, вряд ли будет приемлемым.

Наконец, третий путь заключается в полном отказе от понятий о кратных связях и изображении строения молекул только с учетом порядка химической связи атомов, но не кратности связей.

Следует отметить, что среди русских химиков уже давно существовала тенденция к пересмотру положения о постоянной четырехвалентности углерода и в связи с этим к отказу от понятия о кратных связях. Такое мнение высказывал В. В. Марковников, его придерживался С. С. Наметкин; наиболее обстоятельное отражение такая точка зрения нашла в работах А. Е. Чичибабина [5].

Как нам кажется, разработка этой точки зрения была бы весьма желательна, так как могла бы привести к снятию целого ряда в настоящее время дискуссионных вопросов. Не следует, однако, закрывать глаза на те значительные трудности, которые будут связаны со способами написания структурных формул в случае отказа от представлений о кратных связях.

В заключение считаем необходимым еще раз сделать некоторые замечания, касающиеся взглядов, развиваемых Д. Н. Шигориным [1—3].

В работах Д. Н. Шигорина, в том числе и последних [2], все еще имеет место выдвижение на первый план единичного и частного в ущерб всеобщему. Такой подход к рассмотрению общих вопросов теории химического строения будет препятствовать их успешному решению и распылять внимание автора. Именно благодаря этому подходу даже в выводах статей Д. Н. Шигорина встречаются такие положения-трюизмы, как: «Существуют различные π-связи, так же как и различные σ-связи»* ([2], стр. 1526).

---

* Кстати, более правильно говорить не о существовании различных π- и σ-связей, а о существовании различных σ, π- и σ-связей.

К конкретным случаям объяснения реакционной способности органических соединений пока еще приходится относиться с осторожностью, так как Д. Н. Шигорин с равной легкостью объясняет как действительные, так и мнимые факты.

Мы не можем согласиться с Д. Н. Шигориным, что его ошибка в объяснении реакционной способности гетероциклических соединений [1] была случайностью, так как уже в следующей статье [2] он делает методически аналогичную ошибку, объяснив, с точки зрения своих представлений, аномальную реакцию присоединения бромистого водорода к бромистому аллилу, взятую из учебника А. Е. Чичибабина. К сожалению, у А. Е. Чичибабина в этом месте приведены ошибочные данные, так как бромистый водород в действительности присоединяется к бромистому аллилу несогласно с правилом В. В. Марковникова только в присутствии перекисей или кислорода воздуха. В отсутствии этих веществ присоединение (как и в случае пропилена) протекает согласно правилу В. В. Марковникова [6].

Следует, наконец, отметить, что в настоящее время насущные проблемы органической химии ставят перед специалистами в этой области вопрос об изучении факторов, определяющих динамику реакций. Так как рассмотрение только строения нереагирующей молекулы во многих случаях оказывается недостаточным*, приходится составлять качественное заключение о строении реакционных комплексов, хотя это и связано с значительными затруднениями. Другими словами, речь идет об учете не только статических, но и динамических факторов.

В работах Д. Н. Шигорина эта сторона вопроса пока совершенно отсутствует, что, с точки зрения химиков-органиков, не может не являться недостатком.

В целом работы Д. Н. Шигорина посвящены важным вопросам химической теории и их развитие, по нашему мнению, целесообразно, особенно в настоящее время, когда число исследований, посвященных основным проблемам теории химического строения, к сожалению, все еще остается недостаточным.

Поступила
2. VI. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 25, 737, 1951.
2. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 26, 1516, 1952.
3. Д. Н. Шигорин, Журн. физ. химии, 26, 1681, 1952.
4. О. А. Реутов, Журн. физ. химии, 26, 598, 1952.
5. А. Е. Чичибабин, Исследования по вопросу о трехатомном углероде, Москва 1912.
6. M. Kharasch, F. Mayo, Journ. Amer. Chem. Soc., 55, 2468, 1933.

* Опыт показывает, что при значительном отличии в реакционной способности соединения зачастую лишь незначительно отличаются по величине соответствующих межатомных расстояний, спектроскопическим данным и т. п.

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О НОВЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ПОДТВЕРЖДЕНИЯХ НАШЕЙ ТЕОРИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ ЦЕПНЫХ И СЛОИСТЫХ СТРУКТУР

В. В. Тарасов

Теория теплоемкости гетеродинамических цепных и слоистых структур в своей первоначальной форме была изложена нами в работах [1—5]. В этих работах получена обобщенная функция теплоемкости:

$$c_m = D_m\left(\frac{\theta_m}{T}\right) = 3m(m+1)R\left(\frac{T}{\theta_m}\right)^m \int\limits_0^{\theta_m/T} x^m(\exp x - 1)^{-1}\,dx -$$

$$-3mR\left[\frac{\theta_m}{T}\right]\left(\exp\frac{\theta_m}{T} - 1\right)^{-1}, \tag{1}$$

где $m = 1$ для цепей, $m = 2$ для слоев и $m = 3$ для трехмерной решетки. При $m = 3$ уравнение (1) переходит в обычное уравнение для теплоемкости по Дебаю.

При низких, так называемых дебаевских температурах, т. е. при температурах $T \leqslant 0{,}1\theta_2$ и $T \leqslant 0{,}1\theta_3$ (для двумерного и трехмерного случаев) и при $T \leqslant \frac{1}{7}\theta_1$ (для одномерного случая), уравнение (1) переходит с точностью до 1% в предельные законы теплоемкости:

$$C_1 = \pi^2 R\left(\frac{T}{\theta_1}\right) \quad \text{для цепей;}$$

$$C_2 = 43{,}272\,R\left(\frac{T}{\theta_2}\right)^2 \quad \text{для слоев;} \tag{2}$$

$$C_3 = \frac{12}{5}\pi^4 R\left(\frac{T}{\theta_3}\right)^3 \quad \text{для трехмерных структур}.$$

Для взаимодействующих цепей и взаимодействующих слоев теория [3, 5] приводит к выражениям функции теплоемкости через две характеристические температуры, соответственно частотам $\nu_{\text{макс}}$ и $\nu'_{\text{макс}}$, т. е. максимальным частотам «внутренних» колебаний континуумов (цепей, слоев), и внешних колебаний атомов данного континуума в поле его окружающих.

Выражение для теплоемкости взаимодействующих цепей и взаимодействующих слоев имеют вид:

$$C_{1(3)} = D_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right) - \frac{\theta_3}{\theta_1}\left[D_1\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right)\right],$$

$$C_{2(3)} = D_2\left(\frac{\theta_2}{T}\right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2}\right)^2\left[D_2\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\theta_3}{T}\right)\right]. \tag{3}$$

В уравнениях (3) D_1, D_2 и D_3 берутся из уравнения (1). Функции (1) и (3) были табулированы в работах [4, 5] и позднее и подробнее в работе [6].

При дебаевских температурах функции (3) математически переходят в T^3 закон в форме:

$$C_{1(3)} = \frac{12}{5}\pi^4 R\left(\frac{T}{\theta_1^{1/3}\,\theta_3^{2/3}}\right)^3$$

$$C_{2(3)} = \frac{12}{5}\pi^4 R\left(\frac{T}{\theta_2^{2/3}\,\theta_2^{1/3}}\right) \tag{4}$$

К структурам с невзаимодействующими цепями могут быть отнесены те вещества, для которых квазиупругие коэффициенты атомных смещений по отношению к атомам данной цепочки велики по сравнению со значением этих коэффициентов при смещении цепочек относительно друг друга.

В этом случае в формуле (3) отношение θ_3/θ_1 и разности $(D_1 - D_3)$ в квадратной скобке малы, и мы имеем случай

$$D_1\left(\frac{\theta_1}{T}\right).$$

Взаимодействие слоев по второй формуле (3) вообще оказывает гораздо более слабое влияние на ход теплоемкости и при $\frac{\theta_3}{\theta_2}$ от 0,1 до 0,3 и при $T > 0,2\ \theta_2$ может быть не учитываемо. При указанных условиях можно пользоваться простой функцией

$$C_2 = D_2\left(\frac{\theta_2}{T}\right)$$

из уравнения (1).

В опубликованных до настоящего времени работах мы применяли уравнения (1), (2), (3), (4) к цепным и слоистым структурам со слабым и сильным взаимодействием. К наиболее значительным отклонениям от дебаевской функции наши формулы приводят не для слоистых, а для цепочечных структур.

Проверка [5] применимости функции $D_1(\theta_1/T)$, произведенная для случая селена, имеющего, как известно, координационное число, равное 2, и расположение атомов в винтообразных цепочках, подтвердило ожидания. Теплоемкости кристаллического селена ложатся на кривую

$$C_1 = D_1\left(\frac{375}{T}\right).$$

К сожалению, экспериментальные данные из работы [7], которыми мы пользовались в работе [5] для $Se_{крист}$, доведены только до 54,4°К. Это не дает возможности установить, следует ли при более низких температурах теплоемкость $Se_{крист}$ простой D_1-функции или должно быть использовано выражение $C_{1(3)}$ из уравнения (3).

При продолжении измерений теплоемкости селена в область водородных температур экспериментатору следует воспользоваться моноклинной модификацией селена, так как существует еще другая модификация, в которой атомы замкнуты в восьмичленные кольца Se_8, аналогично случаю ромбической серы* .

В приводимой ниже табл. 1 собраны примеры применения нашей теории теплоемкости гетеродинамических структур в наших работах и в работах других авторов.

Надавно Дж. Лоу [9] сравнил результат, даваемый нашей формулой (2) для графита

$$C_2 = 43{,}272\,R\left(\frac{T}{1370}\right)^2,$$

с формулой теории Монтролла [10] и пришел к выводу, что наш предельный закон дает «замечательное постоянство величины θ_2».

Де-Сорбо [11] дал дополнительную проверку нашему T^2-закону для случаев графита и галлия. Исследуя применимость выражения T^2 к графиту, цитированный автор основывается на своих измерениях теплоемкости графита и подтверждает нашу T^2-зависимость в интервале 13—54 °К.

Для галлия Де-Сорбо подтвердил применимость T^2-зависимости в пределах от 15 до 34° К. Следует отметить, что автор основывался при этом на нашей работе 1946 г. [4], в которой дана проверка применимости функции D_2 к случаю галлия, но использовал при этом новые измерения теплоемкости из работы [13].

На рисунке (стр. 1433) по оси ординат отложены значения $\lg C_v$, а по оси абсцисс — значения $\lg T$ для галлия и графита. Интересно отметить, что вычисленная из тангенса наклона величина показателя в выражении $C_v = bT^n$ по Де-Сорбо для галлия оказывается равной 2,02.

Герни [14] в своей работе о колебаниях решетки графита также использует нашу T^2-зависимость для поперечных волн, перпендикулярных к плоскости слоев. Он исходит при этом из резкого различия силовых коэффициентов при смещении атомов углерода в плоскости слоя и перпендикулярно к слою, полагая, что величина последних много меньше.

---

* После того как эта работа была отправлена в редакцию, нам стало известно, что Де-Сорбо применил нашу формулу (3) для $C_{1(3)}$ взаимодействующих цепей к теллуру и селену. (См. [8]) от 14 до 300° К. Для теллура хорошее согласие с нашей теорией получено при $\theta_1 = 245°$ и $\theta_3 = 95°$. Для селена $\theta_1 = 370°$ и $\theta_3 = 75°$.

Таблица 1

Вещество	Тип гетеродинамич. структуры	Характер. темпер. или формула и темпер. интервал	Год и литературная ссылка
$Se_{крист}$	Винтовые цепи	D_1 (375) от 54,4 до 147,0° K	1950 [5]
$Sb_2O_{3крист}$	Цепочечная структура валентинита	D_1 59,8—167,0 °K	1950 [5]
As_2O_3	» »	D_1 70—300° K	1950 [5]
Bi_2O_3	» »	D_1 60—300° K	1950 [5]
$HF_{крист}$	Цепи водородных связей с сильным боков. взаимодействием	$\theta_1 = 280°$ $\theta_3 = 141°$ 11,02°—77,4° K	1952 [27]
$Na_2SiO_{3крист}$	—Si—O—Si—O—Si— (с группами O над и под каждым атомом Si)	$\theta_1 = 1323$; $\theta_3 = 397$ 53,6—294,5 °K	1952 [21]
$Na_2SiO_{3стекл}$		$\theta_1 = 1323$; $\theta_3 = 397$ 63,7—162,5° K	1953 [22, 23]
$MgSiO_3$	Пироксеновые цепочки	$\theta_1 = 1285$; $\theta_3 = 385,5$ 50—300° K	1952 [21]
Графит	Слоистая структура	$\theta_2 = 1370°$ $C_2 = 43,272\ R\ (T/\theta)^2$ 30—90° K	1945 [2]
»	» »	Совпадение с формулой $C_2 = 43,272\ R\ (T/\theta)^2$	1952 [9]
»	» »	Формула Тарасова только для волн, перпендикулярных плоскости слоя	1952 [14]
»	» »	T^2 — по Тарасову от 13 до 54° K	1953 [11]
»	» »	$\frac{2}{9} D_2 (614) + \frac{7}{9} D_3 (2100)$ 25 — 1000° K	В этой работе и 1952 [14]
$As_{металл}$	» »	D_2 (331) 50 — 150° K	1946 [4]
$Sb_{металл}$	» »	D_2 (223) 66 — 120° K	1946 [4]
Sb и Bi	» »	При водородных темпер. обнаружено влияние взаимодейств. слоев	1953 [11]
$MnCl_{2крист}$	Слоистая структура со слабым взаимод. слоев	D_2 (335) 14,184—130,41° K	1946 [4,5]
$MgCl_{2крист}$	То же	D_2 (420) 53,6 до 165,1° K	1946 [4,5]
$FeCl_2$	» »	D_2 (323) 53,2—105,1° K	1946 [4,5]
$Mg(OH)_2$	Слоистая структура с сильным взаимодейств. слоев	$\theta_2 = 657°$; $\theta_3 = 280°$; 20—1202 K	1950 [5]
$Ga_{крист}$	Слои	D_2 (257)	1946 [4,5]
»	»	Подтверждена T^2-зависимость по Тарасову от 15 до 34°K	1953 [11]

Основываясь на этом допущении, Герни считает, что при низких температурах будут возбуждаться только колебания, отвечающие слабым связям, т. е. поперечные колебания, перпендикулярные к слою. Согласно сказанному, из всего числа собственных частот в плоскости слоя, равного по Герни $2N$, при низких температурах возбуждается лишь $^1/_3$.

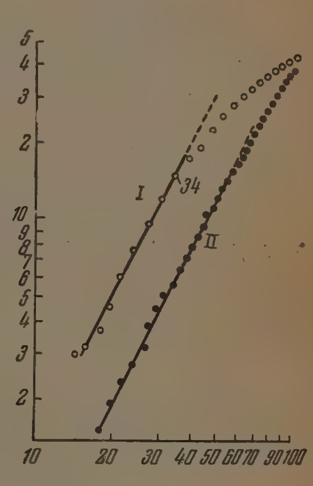
Основываясь на новых, неопубликованных измерениях теплоемкости графита Эстермана и Киркленда и на нашем предельном законе $C_2 = 43{,}272\,(T/\theta)^2$, в котором числовой коэффициент в соответствии со сделанной гипотезой буден равен

$$\frac{1}{3}\,\frac{2N}{3N}\,43{,}272 = 9{,}616,$$

автор приводит табл. 2 .

Таблица 2

T° K	C_p	θ_2^2
25	0,032	385000
30	0,046	383000
35	0,63	371400
40	0,0815	375000
45	0,103	375500
50	0,126	379000
55	0,1525	378800
60	0,179	384100
Среднее		376900; θ_2=614°



Ga. $C_v = kT^n$; $n = 2{,}02$; I — галлий; II — графит

Вторая характеристическая температура для колебаний атомов углерода в плоскости слоя по Герни равна 2100 °K. Следует отметить, что, ограничиваясь ссылкой лишь на одну нашу старую работу [2] по применению T^2-зависимости к графиту, автор оставил в тени соотношения между своей и нашими работами. Следуя гипотезе Герни и беря его значения характеристических температур (614 и 2100° K), мы рассчитали теплоемкость графита до 1000°K, пользуясь формулой:

$$C_{\text{графит}} = \frac{2}{9}\,D_2\left(\frac{614}{T}\right) + \frac{7}{9}\,D_3\left(\frac{2100}{T}\right). \qquad (5)$$

В табл. 3 приведены подсчитанные нами по формуле (5) теплоемкости графита. Экспериментальные данные, помещенные в пятом столбце, взяты для температур от 30 до 60°K из работы [14] и от 100 до 1000°K из таблиц Ландольта [15]. В шестом столбце приведены данные, полученные по эмпирической формуле К. К. Келли, взятой из работы [16]. Эта формула имеет вид:

$$C_{p\,\text{графит}} = 2{,}673 + 0{,}002617\,T - \frac{116900}{T^2}\;\frac{\text{кал}}{\text{град. г-ат.}};$$

2% от 270 до 1100° K.

Известно, что черный фосфор, а также металлические формы мышьяка, сурьмы и висмута кристаллизуются в структурах, образующих слои, в которых каждый атом образует три сильные связи со своими тремя ближайшими соседями [17].

Мышьяк, сурьма и висмут обладают различными типами слоистой структуры [18], в которых каждый атом имеет три ближайших соседа на равных расстояниях и три соседних атома — на больших расстояниях.

Различие в расстояниях этих двух групп соседних атомов уменьшается от мышьяка к висмуту, как это видно из межатомных расстояний, приводимых в табл. 4.

Таблица 3

T° K	2/9 D_2 (614)	7/9 D_3 (2100)	$C_{теор.}$	[12,15] эксп.	[16] эксп.
30	0,048	0,000	0,048	0,046	—
35	0,066	0,000	0,066	0,063	—
40	0,087	0,002	0,089	0,082	—
45	0,104	0,004	0,108	0,103	—
50	0,130	0,005	0,135	0,126	—
55	0,160	0,007	0,167	0,1525	—
60	0,182	0,012	0,194	0,179	—
100	0,444	0,04	0,48	0,40	—
150	0,74	0,14	0,88	0,78	—
200	0,93	0,31	1,24	1,20	—
250	1,06	0,58	1,64	1,65	—
300	1,13	0,91	2,04	2,09	2,06
350	1,18	1,265	2,44	2,50	2,63
400	1,20	1,60	2,80	2,95	2,99
450	1,23	1,96	3,19	3,25	3,27
500	1,26	2,26	3,52	3,49	3,51
600	1,27	2,74	4,01	3,91	3,92
700	1,27	3,15	4,42	4,27	4,27
800	1,28	3,46	4,74	4,60	4,58
900	1,29	3,66	4,95	4,90	4,88
1000	1,30	3,86	5,16	5,14	5,17

Еще в 1946 г. [4] нам удалось обнаружить, что ход теплоемкости мышьяка и сурьмы при средних температурах (0,2—0,4 θ_2) подчиняется температурной зависимости, которая на основании общего выражения (1) при $m = 2$ имеет вид:

$$C_2 = D_2\left(\frac{\theta_2}{T}\right) = 18R\left(\frac{T}{\theta_2}\right)^2 \int\limits_0^{\theta_2/T} x^2 (\exp x - 1)^{-1}\,dx - 6R\left(\frac{\theta_2}{T}\right)\left(\exp\frac{\theta_2}{T} - 1\right)^{-1}. \quad (6)$$

Экспериментальные данные [19], которыми мы воспользовались, распространялись на область температур, достигаемых при применении жидкого азота.

Руководствуясь результатом этой нашей работы [4] по применению уравнения (6) к теплоемкостям As и Sb, Де-Сорбо в 1953 г [11] предпринял измерения теплоемкостей Sb и Bi при водородных температурах. При этом в самой низкотемпературной области T^2-зависимость не обнаружена. Не публикуя пока полученных данных, цитируемый автор замечает, что этот факт «для Sn может быть объяснен теорией анизотропного континуума» при учете взаимодействия между слоями*.

Таблица 4

	3 атома на расстоянии Å	3 атома на расстоянии Å
As	2,51	3,15
Sb	2,87	3,37
Bi	3,10	3,47

Мы также считаем, что для Sb и Bi при низких температурах имеется больше оснований ожидать применимости второй из наших формул (3), чем формулы (6). Другими словами, здесь имеет место влияние взаимодействия слоев именно в том смысле, как это было показано нами в работах [4, 5].

С нашей точки зрения, было бы значительно интереснее исследовать в широкой температурной области, включая и водородные температуры, ход теплоемкости для слоистых решеток черного фосфора и нитрида бора*.

Все приведенные факты, а также ряд других, как будто основательно доказывают справедливость нашей теории теплоемкости гетеродинамических структур. Упомянем еще о применении этой теории к цепям пироксена $MgSiO_3$ и к метасиликату

* После того как эта работа была отправлена в редакцию ЖФХ, стало известно, что для нитрида бора уже получено экспериментальное подтверждение нашего T^2-закона в работе [20], в температурном интервале от 20 до 60° К. $\theta_2 = 348°$.

натрия [21]. В этом исследовании был обнаружен очень интересный факт слабой зависимости собственных частот колебаний цепочки

```
   |        |        |        |
   O        O        O        O
   |        |        |        |
— Si — O — Si — O — Si — O — Si —
   |        |        |        |
   O        O        O        O
   |        |        |        |
```

от характера присоединенных к ней катионов.

Кроме того, была установлена большая упругость связей в метасиликатной цепочке, так как характеристическая температура для $(SiO_3)_\infty$ оказалась равной 1285°K.

В недавно появившихся наших работах [22, 23] теория теплоемкости гетеродинамических структур применена к стеклообразному Na_2SiO_3. Важным результатом этой экспериментальной работы является доказательство существования $(SiO_3)_\infty$-цепочек и в стеклообразном метасиликате натрия.

Вообще следует считать, что при наличии значительного числа фактов, подтверждающих данную теорию, одной из ее актуальных задач могло бы быть исследование строения стеклообразного вещества на основании хода кривых теплоемкости при средних температурах, подобно тому, как это продемонстрировано в работах [22, 23].

В связи со всеми приведенными фактами, подтверждающими теорию, следует в заключение остановиться на одной дискуссионной работе И. М. Лифшица [24], озаглавленной «О теории теплоемкости В. В. Тарасова и о его замечаниях по поводу моих работ в этой области».

Касаясь работ И. М. Лифшица [25] в своей дискуссионной статье [26], я отмечал, что «Теория, стремящаяся связать теплоемкость и строение твердого тела, должна исходить из структурно-химических положений, а не основываться на одной механике сплошных сред».

В своей дискуссионной статье [24] И. М. Лифшиц пишет: «Что касается ссылок В. В. Тарасова на экспериментальные данные, то в данном случае они являются совершенно неубедительными: нельзя ссылаться на эксперимент в тех случаях, когда теория заведомо ошибочна, противоречит механике и тем самым противоречит бесчисленному множеству фактов, подтверждающих справедливость законов механики».

Такое «противоречие законам механики» И. М. Лифшиц усматривает в том, что мы не считаемся с законом дисперсии для волн изгиба.

Мы ничего не имеем против идеи И. М. Лифшица о роли изгибных волн. Однако между идеей и ее конкретным применением существует большая дистанция. В этом письме мы привели достаточное число фактов, которые говорят именно о том, о чем мы писали раньше [26] — «Не из абстрактной механики сплошных сред, а из реальных структурных соотношений следует исходить при разборе вопроса о том, какие законы дисперсии должны играть доминирующую роль в данной структуре».

На примере графита, продемонстрированном в этой работе, сказанное особенно ясно. В этом случае вследствие того, что силовые коэффициенты связей в плоскости слоя и перпендикулярно к нему оказались столь различными, возникла необходимость спектр упругих частот разделить на две неравные части $^2/_9$ и $^7/_9$ с распределением по D_2 и по D_3. И. М. Лифшиц не мог бы придти к этому a priori, пользуясь своею, как он полагает, правильной теорией в отличие от нашей «ошибочной».

На фоне приводимых в ряде наших работ и, в частности, в этой работе многочисленных фактов довольно курьезно выглядит процитированное выше утверждение И. М. Лифшица о том, что наша теория «противоречит бесчисленному множеству фактов».

Не говоря о «бесчисленных множествах фактов», мы ждем того времени, когда И. М. Лифшиц приведет хотя бы один прямой и непосредственный факт, говорящий в пользу его взглядов. После этого мы охотно будем пользоваться в наших работах и его положениями в той мере, в которой этого потребуют дальнейшие факты.

Химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
Москва

Поступила
2. VI. 1953

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Тарасов, ДАН, 46, 22, 1945.
2. В. В. Тарасов, ДАН, 46, 117, 1945.
3. В. В. Тарасов, ДАН, 58, 577, 1947.
4. В. В. Тарасов, ДАН, 54, 803, 1946.
5. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, 24, 111, 1950.
6. Н. А. Черноплеков, Журн. физ. химии, 25, 878, 1951.
7. C. T. Anderson, Journ. Amer. Chem. Soc., 59, 1036, 1937.
8. W. De Sorbo, Journ. Chem. Phys., 21, 764, 1953; 21, 1144, 1953.
9. J. T. Law, Journ. Chem. Phys., 20, 1329, 1952.

10. E. W. Montroll, Journ. Chem. Phys., 18, 183, 1950.
11. W. De Sorbo, Journ. Chem., Phys., 21, 168, 1953.
12. W. De Sorbo и W. Tyler. Phys. Rev., 83, 878, 1951.
13. G. B. Adams, H. L. Johnston, E. C. Kerr, Journ. Amer. Chem. Soc., 74, 4784, 1952.
14. R. W. Gurney, Phys. Rev., 68, 465, 1952.
15. Landolt-Bornstein, Phys.-chem. Tab, 2. Erg. Bd. 2. Teil, 1237, 1931.
16. F. D. Rossini a. R. S. Jessup, Journ. of Res. Nat. Bur. Stand, 21, 491, 1938.
17. Б. Ф. Ормонт, Структуры неорганических веществ, Госиздат, Москва, 1950, стр. 338.
18. А. Ф. Уэллс, Строение неорганических веществ, ИИЛ, Москва, 1948, стр. 456—457.
19. C. T. Anderson, Journ. Amer. Chem. Soc., 52, 2298, 2712, 2720, 1930.
20. A. S. Dworkin, D. J. Sasmor, E. R. Von-Artsdalen, Journ. Chem. Phys., 21, 954, 1953.
21. В. В. Тарасов, ДАН, 84, 321, 1952.
22. В. В. Тарасов и Я. С. Савицкая, ДАН, 88, 1019, 1953.
23. В. В. Тарасов и Я. С. Савицкая, Журн. физ. химии, 27, 744, 1953.
24. И. М. Лифшиц, Журн. физ. химии, 27, 294, 1953.
25. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, 22, 471, 1952, 22, 475, 1952.
26. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, 26, 759, 1952.
27. В. В. Тарасов, Журн. физ. химии, 26, 1374, 1952.

СОДЕРЖАНИЕ

Николай Дмитриевич Зелинский 1261

В. Б. Фальковский. Изменение степени конверсии и температуры по длине контактного слоя. II. Необратимые и обратимые бимолекулярные реакции 1267

В. В. Фомин. Определение состава комплексного иона и константы его устойчивости из кривой растворимости 1280

А. Г. Стромберг. Электродные процессы на амальгамном капельном электроде. Замедленная диссоциация комплексов 1287

М. Ф. Канунников. Влияние примесей на скорость реакции между ацетатом ртути и сероводородом 1298

М. Х. Глузман, А. Л. Гершунс, Л. С. Палатник, Д. Е. Плоткина и Р. С. Мильнер. Квазиравновесные эвтектики в системах типа ангидрид — амин 1304

И. А. Мясников и К. А. Гольберт. Внутренне-диффузионная динамика сорбции в линейной области 1311

В. А. Каргин и Т. И. Соголова. Исследование механических свойств кристаллических полимеров. IV. Кристаллический натуральный каучук . . 1325

Т. Л. Хоцянова, А. И. Китайгородский и Ю. Т. Стручков. Кристаллическая структура тетраиодэтилена 1330

Я. М. Колотыркин и Л. А. Медведева. Электрохимическое поведение кадмия в условиях саморастворения в водных растворах электролитов. I. Влияние концентрации кислоты и pH раствора при постоянной общей концентрации электролита 1344

А. Г. Шафигуллин. Изучение кинетики окисления щавелевой кислоты перманганатом методом спектров поглощения 1354

С. В. Горбачев. Термодинамические критерии уравнений кинетики электрохимических реакций 1362

С. В. Карпачев, М. В. Смирнов, З. С. Волченкова и Г. К. Степанов. Работа выхода электрона из ртути в атмосфере паров воды. 1370

А. Муртазаев. Анодное поведение кобальтового электрода в растворах щелочи 1374

Е. Н. Васенко и С. М. Дубровский. Удельный вес и вязкость системы вода — диэтилформамид 1387

С. В. Горбачев и Е. Я. Миндович. Диссоциация некоторых аддитивных соединений пикриновой кислоты в нитробензоле 1391

Е. А. Укше и А. И. Левин. Исследование катодных процессов при электроосаждении меди из комплексных электролитов 1396

Е. Я. Миндович и С. В. Горбачев. Рефрактометрические исследования растворов молекулярных соединений пикриновой кислоты 1404

С. С. Васильев. Кинетический анализ цепных реакций. IV. Распределение активных частиц по пространству и расчет кинетических констант диффузии . 1410

Дискуссия

В. В. Воеводский. К вопросу о трех пределах самовоспламенения горючих смесей 1420

О. А. Реутов. К вопросу о развитии теории химического строения 1427

Письма в редакцию

В. В. Тарасов. О новых экспериментальных подтверждениях нашей теории теплоемкости цепных и слоистых структур 1430

Т-07334 Подписано к печати 6/X 1953 г. Печ. л., 15,07 + 2 вклейки
Уч.-изд. л. 17,0 Формат бум. $70 \times 108^1/_{16}$. Бум. л. $5^1/_2$. Зак. 1582 Тираж 4075 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 15 руб.